This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

PL RESEARCH LIBRARIES
433 06911115 5

Naturgesetzliche Grundlagen

des

Wald- und Ackerbaues.

Von

Dr. Ernst Ebermayer,
o. ö. Professor an der k. Ludwig-Maximilians-Universität zu München.

Erster Theil.

Physiologische Chemie der Pflanzen I.

Berlin.
Verlag von Julius Springer.
1882.

Physiologische

Chemie der Pflanzen.

Zugleich Lehrbuch

der

organischen Chemie und Agrikulturchemie

für

Forst- und Landwirthe, Agrikulturchemiker, Botaniker etc.

Von

Dr. Ernst Ebermayer,

o. ö. Professor an der k. Ludwig-Maximilians-Universität zu München.

Erster Band.

Die Bestandtheile der Pflanzen.

Berlin.

Verlag von Julius Springer.

1882.

Den Herren

Geheimrath

Professor Dr. Ritter von Kobell,

Geheimrath und Obermedicinalrath

Professor Dr. von Pettenkofer,

Professor Dr. August Vogel

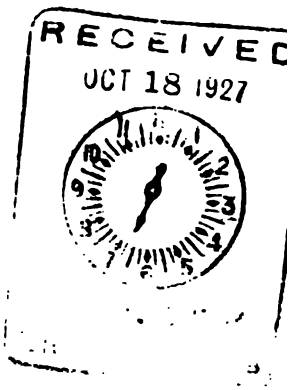
in München,

seinen hochverehrten Lehrern

in Dankbarkeit zugeeignet

vom

Verfasser.



Vorwort.

Die naturwissenschaftliche Forschung auf dem Gebiete der Forst- und Landwirthschaft hat zunächst die Aufgabe, durch exakte Untersuchungen, Versuche und Beobachtungen die Naturgesetze festzustellen, auf welche der Acker- und Waldbau basirt ist und welche die Pflanzenproduktion beherrschen. Der Forst- und Landwirth hat dann bei der Pflanzenzucht darnach zu handeln, und derjenige ist der beste Praktiker, welcher eine richtige Anwendung von den erkannten Gesetzen macht und auf Grund derselben sich über seine Arbeiten und Manipulationen Rechenschaft geben kann. Daraus folgt, dass nur eine gründliche naturwissenschaftliche Bildung das Fundament der rationellen Produktionslehre bilden kann.

Als ich vor nahezu 23 Jahren nach vorausgegangener sechsjähriger Thätigkeit als Lehrer der Naturwissenschaften an den bayerischen Landwirthschafts- und Gewerbschulen zu Nördlingen und Landau den ehrenvollen Ruf an die Centralforstlehranstalt Bayerns erhielt, hatte man zwar schon umfangreiche Kenntnisse über die naturgesetzlichen Grundlagen des Ackerbaues, aber über die Produktionsgesetze der Waldbäume waren kaum Anfänge vorhanden. Nachdem ich diese grosse Lücke erkannt und mich über die Forstwirthschaft und ihre Bedürfnisse in genügender Weise orientirt hatte, machte ich mir zur Aufgabe, nicht nur die Errungenschaften der Naturwissenschaften und speciell der Agrikulturchemie und Pflanzenphysiologie für die Zwecke des Waldes zu verwerthen, sondern auch nach Kräften durch Forschung zum weiteren Ausbau dieses so wichtigen Gegenstandes beizu-

tragen.[1]) Da ich bald erkannte, dass zu diesen Untersuchungen auch die Unterstützung der k. Staatsregierung und der obersten Forstbehörde nothwendig ist, bemühte ich mich zugleich, in Bayern das forstliche Versuchswesen in grösserer Ausdehnung in's Leben zu rufen.[2])

Die auf Grund meiner Studien und Erfahrungen auf forstlichen Exkursionen erworbene Erkenntniss, dass auch auf dem Gebiete der forstlichen Produktionslehre eine Anwendung der agrikulturchemischen Lehren gemacht werden kann und die Wirthschaftsregeln sich naturwissenschaftlich erklären lassen, veranlasste mich, schon seit einer Reihe von Jahren Vorträge über „Agrikulturchemie mit Rücksicht auf Forstwirthschaft" zu halten. Aber Alles wäre Stückwerk geblieben, wenn nicht in den letzteren Jahren auch durch das Zusammenwirken verschiedener anderer Kräfte (S. 713) die Forstwissenschaft nach dieser Richtung hin so sehr gefördert worden wäre.

Wenn ich es nun nach 23jähriger Thätigkeit auf diesem Gebiete wage, zum ersten Male mit einer systematischen Bearbeitung der Naturgesetze des Waldbaues in Verbindung mit dener des Ackerbaues in die Oeffentlichkeit zu treten und den innigen Zusammenhang dieser beiden Produktionsgebiete an der Hand wissenschaftlicher Forschung darzulegen, so geschieht es mit dem Gefühle der Unvollkommenheit unserer Kenntnisse auf diesem Gebiete, aber mit dem Bewusstsein,

---

[1]) Vergl. Allgem. Forst- und Jagdztg. 1864, Decemberheft; Forstliche Mittheilungen Bayerns, herausgegeben vom k. Ministerial-Forstbureau, 1864 (III. Bd.); Zeitschr. des landw. Vereins in Bayern 1861; Forst- und Jagdztg. 1868, Novemberheft; Zeitschrift für Meteorologie von Jelinek und Hann, 1863 (3. Bd.); Beilage zur Augsb. Allgem. Ztg. 1873 (No. 226); Centralblatt für das gesammte Forstwesen 1876, Augustheft; Amtlichen Bericht der Naturforscher-Versammlung in Breslau; Amtlichen Bericht der 50. Naturforscher-Versammlung in München 1877; Forstwissenschaftliches Centralblatt 1879; Berichte für den internationalen Meteorologen-Congress in Rom 1879; Bericht über die internationale Conferenz für forst- und landwirthschaftliche Meteorologie in Wien 1880; dann meine beiden grösseren Werke: „Die physikalischen Einwirkungen des Waldes auf Luft und Boden", 1873, Verlag von C. Krebs in Aschaffenburg (jetzt P. Parey in Berlin), und „Die gesammte Lehre der Waldstreu mit Rücksicht auf die chemische Statik des Waldbaues", 1876, Verlag von J. Springer in Berlin.

[2]) Vergl. Zeitschr. des landw. Vereins in Bayern, Jahrg. 1861; Amtlichen Bericht über die 26. Versammlung deutscher Forst- und Landwirthe in Wien 1868; Amtlichen Bericht über die Versammlung deutscher Land- und Forstwirthe in München; Stenographische Protokolle des ersten internationalen Congresses der Land- und Forstwirthe in Wien im Jahre 1873, Verlag von Faesy u. Frick in Wien.

dass auf Grund dieses fundamentalen Materials der weitere Ausbau dieser früher so sehr vernachlässigten Disciplin mit der Zeit stattfinden kann.

Um eine möglichst vollständige Darstellung des gegenwärtigen Standes unserer Kenntnisse geben und dem Leser ein klares Bild über die naturgesetzlichen Beziehungen des Bodens und des Klimas zum Pflanzenleben verschaffen zu können, bin ich gezwungen, den Gegenstand gruppenweise zu trennen und in systematischer Reihenfolge zu bearbeiten:

1. Physiologische Chemie der Ackergewächse und Waldbäume,
2. Bodenkunde und
3. Klimatologie.

Im vorliegenden ersten Theile der physiologischen Chemie des Pflanzenkörpers, welcher die Grundlage für den zweiten Theil der Pflanzenchemie und für die Bodenkunde bildet, erhält der Leser Aufschluss

1. über die Stoffe, welche in den Ackergewächsen und in den Waldbäumen producirt werden und am Aufbau ihres Körpers sich betheiligen;
2. über die Vertheilung derselben im Organismus der Pflanzen und über die Organe, in welchen sie in grösserer Menge abgelagert werden;
3. über die Methoden, welche man anwendet, um die vorherrschenden Bestandtheile des Pflanzenkörpers von einander zu trennen, zu isoliren und abzuscheiden, und über die Mittel, welche zu ihrer Erkennung und quantitativen Bestimmung benutzt werden;
4. über die chemische Zusammensetzung, über die physikalischen Eigenschaften, dann über die wichtigsten chemischen Veränderungen (Metamorphosen) derselben im Pflanzenkörper und über ihre wesentlichsten Zersetzungsprodukte auf künstlichem Wege;
5. über die Theorien, welche bis jetzt über die Bildungsweise der Hauptbestandtheile der Pflanzen aufgestellt wurden und über die physiologische Bedeutung derselben für das Leben der Pflanzen;
6. über die Pflanzenerzeugnisse, welche bis jetzt künstlich dargestellt werden können;

7. über den Werth der Pflanzenbestandtheile als Nahrungsstoffe für Menschen und Thiere;
8. über das Nährstoffbedürfniss der Ackergewächse und Waldbäume, über die Grösse der Ausfuhr der mineralischen Nährstoffe durch die Produkte des Feldes und des Waldes und über die Mittel, um einer Erschöpfung des Acker- und Waldbodens durch die Kultur vorzubeugen;
9. über die Methoden, welche man anwendet, um das Nährstoffbedürfniss der Kulturgewächse und der Waldbäume festzustellen; endlich
10. über die Zersetzungen, welche die Pflanzen nach ihrem Tode erleiden (Verwesung und Fäulniss).

Da die Beschreibung der organischen Pflanzenbestandtheile zugleich einen Theil der organischen Chemie bildet, so hielt ich es, um Wiederholungen zu vermeiden, für zweckmässig, dieses Buch so einzurichten, dass es von studirenden Forst- und Landwirthen auch zugleich als Lehrbuch der organischen Chemie benutzt werden kann. Es lässt sich dies um so mehr rechtfertigen, als die Zahl und der Umfang der Lehrgegenstände für die Forstleute und Landwirthe ohnehin immer mehr zunimmt und alle Sorgfalt darauf verwendet werden muss, verwandte Disciplinen zu vereinigen. Diese gewiss sehr berechtigte Forderung nöthigte mich, an geeigneten Stellen aus der allgemeinen organischen Chemie so viel aufzunehmen, als mir vom forst- und landwirthschaftlichen Standpunkte aus nöthig erschien. Der theoretische Theil derselben wurde insoweit berücksichtigt, als er zum Verständniss der Gruppirung der organischen Pflanzenbestandtheile und ihrer Beziehungen zu einander nothwendig ist; vom speciellen Theile wurden ausser den Pflanzenerzeugnissen nur jene organischen Verbindungen aufgenommen, welche als Bestandtheile des thierischen Körpers auftreten oder in der Technik, Medicin, Hauswirthschaft Verwendung finden oder wichtige Zersetzungsprodukte von Pflanzenstoffen bilden.[1]) Das Buch ist daher auch geeignet, studirenden Medicinern als Lehrbuch

[1]) Vom Cyan und seinen Verbindungen, welche sich an der Zusammensetzung des Pflanzenkörpers nicht betheiligen, wurde vorausgesetzt, dass sie schon in der anorganischen Chemie Berücksichtigung finden.

der organischen Chemie und als Vorbereitung für das Studium der „Physiologischen Chemie des Thierkörpers“ zu dienen.

Besondere Aufmerksamkeit wurde jenen Stoffen gewidmet, welche Gegenstände forstlicher Nebennutzungen bilden, wie dem Harze, dem Gerbstoff etc. oder auch solchen, welche fabrikmässig aus Waldprodukten dargestellt werden.

Durch diese Verschmelzung der Agrikulturchemie mit der organischen Chemie wurde aber der Umfang des Buches in so erheblicher Weise vergrössert, dass ich behufs Erleichterung des Studiums und Förderung des Ueberblickes sowohl in der Inhaltsübersicht als im Text das weniger Wichtige vom Wichtigen durch kleineren Druck ersichtlich machen liess.

Grossen Werth legte ich auf die Literaturangabe, damit der Studirende mit der wichtigsten einschlägigen Literatur bekannt wird und andererseits auch Gelegenheit hat, nach der einen oder anderen Seite hin eingehendere Studien machen su können.

Ebenso wurden die wichtigeren Untersuchungsmethoden, welche bei Pflanzenanalysen in Anwendung kommen, berücksichtigt, damit das Buch auch für praktische Arbeiten im Laboratorium benutzt werden kann.

Der zweite Theil der physiologischen Pflanzenchemie wird die Lebensbedingungen und die Ernährungs- und Wachsthumsgesetze der Ackergewächse und Waldbäume enthalten.

So möge denn auch dieses Buch sein Glück versuchen und nachsichtige Aufnahme finden! Allen Schülern des In- und Auslandes aber, denen es in die Hand kommt, bringe es herzlichen Gruss

München, Herbstferien 1881.

vom

Verfasser.

RECEIVED
OCT 18 1927

Inhaltsübersicht.

Die Bestandtheile der Pflanzen.

Erster Abschnitt.

Wassergehalt der Pflanzen.

	Seite
Vorkommen und Vertheilung des Wassers in den Pflanzen	2
Vertheilung des Wassers in den Bäumen	3
a. Wassergehalt der Blätter	5
b. „ des Holzes	8
c. „ der Rinde	21
d. „ der Aeste und Zweige	22
Die wichtigsten Untersuchungs-Ergebnisse über die Menge und Vertheilung des Wassers in den Bäumen	23
Wassergehalt der Kulturpflanzen und Futterstoffe	26
Wassergehalt der wichtigsten Nahrungsmittel	26
Quantitative Bestimmung d. Wassers und der Trockensubstanz in Pflanzen und Pflanzentheilen	28

Zweiter Abschnitt.

Die organischen oder verbrennlichen Bestandtheile der Pflanzen.

Allgemeine Betrachtungen über die Produktion organischer Pflanzenstoffe	30
Quantitative Bestimmung der organischen oder verbrennlichen Stoffe in Pflanzen und Pflanzentheilen	34
Mittlerer Gehalt des Holzes und der Blätter an organischen Stoffen	34
Mittlerer Gehalt verschiedener Kulturpflanzen an organischen und mineralischen Stoffen (Trockensubstanz)	37
Gesammtmenge der auf Feldern und in Wäldern pro Hektar alljährlich producirten Trockensubstanz	39
Die Bestandtheile der organischen Pflanzenstoffe oder ihre elementare Zusammensetzung	45
Die elementare Zusammensetzung der wichtigsten organischen Pflanzenbestandtheile	46
Die elementare Zusammensetzung der wichtigsten landwirthschaftlichen Produkte	47
Elementare Zusammensetzung der verschiedenen Holzarten	48
Die jährliche Kohlenstoffproduktion der Wälder, Felder und Wiesen	51
Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt der organ. Pflanzenbestandtheile	53

Seite

Stickstoffgehalt der organischen Pflanzenbestandtheile 54
Vertheilung des Stickstoffs in den Pflanzen 55
Mittlerer Stickstoffgehalt der wichtigsten landwirthschaftlichen Kulturgewächse und der Nahrungsmittel 57
Stickstoffgehalt der Forstprodukte und Waldbäume 58
Stickstoffgehalt der grünen Blätter 58
Stickstoffgehalt der abgefallenen Blätter (Streumaterialien) und Waldmoose 59
Stickstoffgehalt des Holzes und der Holzsortimente, dann der Rinde, Aeste und Zweige 60
Die jährliche Stickstoffproduktion der Wälder bei mittleren Erträgen 65
Ansprüche der Waldbäume an die Stickstoffnahrung 68
Die jährliche Stickstoffproduktion des Ackerfeldes 73
Stickstoffgehalt der wichtigsten Düngemittel 75

Seite

Erkennung und quantitative Bestimmung der Elementarbestandtheile der organ. Pflanzenstoffe . . . 76
Erkennung des Kohlenstoffs in einer organischen Verbindung . . . 76
Erkennung des Wasserstoffs in organischen Substanzen 77
Erkennung des Stickstoffs in organ. Substanzen 77
Nachweis von Schwefel in organ. Stoffen 78
Quantitative Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffgehaltes organischer Stoffe (Elementaranalyse) 79
Quantitative Bestimmung des Stickstoffs in organ. Substanzen . . 81
Berechnung der chemischen Formel organischer Verbindungen[1]) 83
Empirische und rationelle Formeln . . 84
Theorien über die Constitution der chemischen Verbindungen 86
Beschreibung der in den Pflanzen gebildeten organischen Stoffe . 91
Eintheilung der organischen Pflanzenbestandtheile 92

A. Die stickstofffreien Erzeugnisse der Pflanzen.[2])

I. Verbindungen aus der Klasse der Fettkörper (Sumpfgas-Derivate).

Erste Gruppe:
Kohlenwasserstoffe.

a. Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe:
Methan (Sumpf- oder Grubengas) . . 96
Derivat desselben: Chloroform . . 97
Aethan, Propan, Butan 98
Pentan, Hexan, Heptan 99
Petroleum (Steinöl) 99
Paraffin 100

b. Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe:
Aethylen (ölbildendes Gas) 102
Propylen, Butylene, Amylene . . . 102

c. Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe:
Acetylen 103

Zweite Gruppe:
Alkohole.

Alkohole sind Derivate der Kohlenwasserstoffe 104
Eintheilung der Alkohole 106

Alkohol-Derivate:
Aldehyde:
Entstehung und allgemeiner Charakter derselben 109

[1]) Was in der Inhaltsübersicht klein gedruckt ist, hat für den Forst- und Landwirth entweder nur theoretisches oder allgemeines Interesse.

[2]) Da dieses Buch zugleich ein Lehrbuch für organische Chemie sein soll, konnte man sich nicht blos auf die Beschreibung der organischen Pflanzenbestandtheile beschränken, sondern musste noch andere allgemein wichtige oder im thierischen Körper enthaltene organische Verbindungen aufnehmen.

Seite

Methylaldehyd 110
Aethylaldehyd 110
Trichloraldehyd (Chloral) . . . 111
Ketone oder Acetone:
Allgemeiner Charakter 112
Acetone 112
Säuren:
Bildung derselben aus Alkoholen . 113
Säure-Derivate:
Säurechloride 118
Amidosäuren 118
Säureamide 118
Zusammengesetzte Aether (Ester) . . 118
Einfache Aether 120
Methyläther 120
Aethyläther (schlechthin Aether) . . 121
Holoidäther 122
Nitrokörper 123
Nitrile 123
Knallquecksilber 123
Knallsilber 124
Sulfäther und Mercaptane 124
Amine 125

Die wichtigsten Alkohole.

Einwerthige oder einatomige Alkohole:
Methylalkohol (Holzgeist) . . . 126
Aethylalkohol (Weingeist) . . . 127
(Cognac, Rum, Arrak) 128
Propylalkohol 132
Amylalkohol 133
(Fruchtäther) 133
Allylalkohol 134

Zweiwerthige oder zweiatomige Alkohole (Glycole) . . 135
Aethylenalkohol 137
Propylenalkohol 138
Butylenalkohol 138
Amylenalkohol 138

Dreiwerthige oder dreiatomige Alkohole 138
Glycerin (Glycerylalkohol) . . . 138
Nitroglycerin und Dynamit (ein zusammengesetzter Aether des Glycerins) 141

Vierwerthige oder vieratomige Alkohole: Erythrit . . . 144

Seite

Fünfwerthige oder fünfatomige Alkohole: Quercit und Pinit . 144
Sechswerthige oder sechsatomige Alkohole:
Mannit (Mannazucker) und Dulcit 145

Dritte Gruppe:
Kohlenhydrate. . . 146
Allgemeiner Charakter derselben . 147
Eintheilung der Kohlenhydrate . . 148

1. Cellulose-Gruppe von der Formel $C_6H_{10}O_5$.

Cellulose oder Pflanzenzellstoff 150
Vorkommen im Pflanzenreiche . 150
Waldwolle 153
Mittlerer Gehalt der Futterstoffe an Cellulose (Rohfaser) . . . 154
Cellulosegehalt der Hölzer . . 155
Die Bildung der Cellulose in den Pflanzen 156
Abscheidung und Darstellung reiner Cellulose aus Pflanzengeweben 158
Quantitative Bestimmung der Cellulose (Rohfaser) 159
Fabrikmässige Gewinnung der Cellulose aus Holz zum Zwecke der Papierfabrikation . . . 161
Geschliffener Holzstoff 162
Eigenschaften der reinen Cellulose 163
Künstliche Umwandlungsprodukte der Cellulose durch Einwirkung von Säuren 166
a. Pergamentpapier 167
b. Traubenzucker und Alkohol 168
c. Schiessbaumwolle u. Collodium 168
Celluloid 172
d. Fabrikmässige Gewinnung von Oxalsäure aus Cellulose 172
Erkennungsmittel für Cellulose u. mikrochemischer Nachweis derselben in Pflanzengeweben . 172
Umwandlungsprodukte der Cellulose in den Pflanzen:
a. Lignin oder Holzstoff . . . 174
Quantitative Bestimmung des Ligningehaltes 174

	Seite
Ligningehalt verschiedener Hölzer und anderer Pflanzentheile	175
Zunahme des Ligningehalts mit der Verholzung der Zellen	175
Einfluss der Verholzung auf die Festigkeit der Pflanzen	176
Einfluss des Lichtes auf die Verholzung	177
Bildung des Lignins bei der Verholzung der Zellen	178
Zusammensetzung u. Eigenschaften des Lignins	178
Unterschied der Cellulose von Lignin	179
Verdaulichkeit der Cellulose und des Lignins	180
Erkennungsmittel für Lignin od. Holzstoff	181
(Erkennung holzstoffhaltiger Papiere)	182
b. Das Holz	184
Die organischen Bestandtheile des Holzes	185
Das Holzgummi	187
Die Saftbestandtheile des Holzes	189
Reinigung des Holzes von seinen Nebenbestandtheilen	189
Die unverbrennlichen oder mineralischen Bestandtheile des Holzes	190
c. Korkstoff und Kork	191
Zusammensetzung der Korkzellmembranen	192
Mikrochemische Kennzeichen für Kork und cuticularisirte Membranen	193
Stärkemehl, Stärke od. Amylum	194
Vorkommen des Stärkemehls in den Pflanzen	195
Vertheilung des Stärkemehls in den Waldbäumen	195
Stärkegehalt landw. Produkte	196
Fabrikmässige Gewinnung der Stärke	198
Bestandtheile des Stärkemehls	199
Eigenschaften	200
Grösse und Form der Stärkekörner	201
Bau oder Struktur derselben	202
Optisches Verhalten der Stärkekörner	203
Verhalten der Stärke zu Wasser	203
Spec. Gewicht der Stärke und Prüfung der Kartoffeln auf ihre Güte (Stärkemehlgehalt)	204
Künstliche Umwandlungsprodukte des Stärkemehls:	
Röstgummi	207
Dextrin und Traubenzucker	207
Xyloidin	207
Oxalsäure	208
Spaltungsprodukte der Stärke durch Einwirkung von Fermenten:	
Dextrin und Maltose	208
Bildung des Stärkemehls in den Pflanzen	210
Physiologische Bedeutung des Stärkemehls für das Wachsthum der Pflanzen	212
Bildung der Cellulose aus Stärkemehl	213
Erkennungsmittel für Stärke und mikrochemischer Nachweis derselben in Pflanzengeweben	215
Quantitative Bestimmung d. Stärkemehls	217
Inulin	218
Lichenin	220
Dextrin-Gruppe	221
Verschiedene Modificationen des Dextrins	221
Fabrikmässige Bereitung von Dextrin oder Stärkegummi	223
Eigenschaften des käufl. Dextrin	224
Die Gummiarten	226
Allgemeiner Charakter	226
Vorkommen in den Pflanzen	226
Bildung in den Pflanzen	227
Specielle Betrachtung der einzelnen Gummiarten:	
a. in Wasser lösliche:	
Arabin (arabisches Gummi)	227
Gährungsgummi od. Dextran	229
b. mit Wasser aufquellende Gummiarten:	
Cerasin (Kirschgummi)	230

Seite

(Gummifluss a Stamm u. den Zweigen unserer Steinobstbäume) . . 230
Bassorin (Traganthgummi) 231
Pflanzenschleime 232
Pectinkörper 233

2. Traubenzucker-Gruppe von der Formel $C_6H_{12}O_6$.

a. Gährungsfähige Zuckerarten:

Traubenzucker od. Glycose . . 235
Entstehung des Zuckers in den Pflanzen und seine physiolog. Bedeutung 237
Vorkommen in den Pflanzen . . 237
Künstliche Erzeugung 238
Fabrikmässige Bereitung u. Verwendung v. Traubenzucker (Gallisiren der Weine) 239
Darstellung von chemisch-reinem Traubenzucker 240
Eigenschaften des Traubenzuckers 242
Spaltung des Traubenzuckers in Alkohol und Kohlensäure (Alkoholgährung) 244
Gährung zuckerhaltiger Früchte ohne Mitwirkung von Hefenzellen 247
Erkennung des Traubenzuckers 248
Mikrochemischer Nachweis desselben in Pflanzengeweben . . 249
Quantitative Bestimmung d. Traubenzuckers 249
Levulose oder Fruchtzucker . . 253
Invertzucker 255

b. Nichtgährungsfähige Zuckerarten:

Sorbit oder Vogelbeerzucker 256
Inosit 256
Arabinose (Gummizucker) 256

3. Rohrzucker-Gruppe von der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Rohrzucker oder Saccharose . . 257
Vorkommen in den Pflanzen . . 257
Gewinnung desselben aus Zuckerrohr, Zuckerahorn und Runkelrüben 258
Eigenschaften 260
Erkennung und quantitative Bestimmung 262
Maltose oder Malzzucker . . . 263

Selten vorkommende Zuckerarten:

Melitose, Melezitose, Mycose, Synanthrose 265
Milchzucker (Milch) 266

Anhang zu den Kohlenhydraten:

Bedeutung der Kohlenhydrate als Nahrungsstoffe für Menschen und Thiere 267

Vierte Gruppe:
Organische Säuren.

Verbreitung organischer Säuren im Pflanzenreiche 272
Bestimmung des Säuregehaltes in Pflanzensäften 274
Bildung und Bedeutung der organischen Säuren in den Pflanzen . 276
Elementare Zusammensetzung und chemische Constitution der organischen Säuren 280
Eintheilung derselben 281
Specielle Beschreibung der wichtigsten organischen Säuren:

Einwerthige und einbasische Säuren.

a. Gruppe der Fettsäuren.

α. Flüchtige und flüssige Fettsäuren:

Ameisensäure 284
Künstliche Darstellung 285
Eigenschaften 287
Ameisensaure Salze (Formiate) . . 288
Essigsäure 288
Verschiedene Bildungsweisen der Essigsäure 289
Fabrikmässige Darstellung verdünnter Essigsäure (des Essigs) aus alkoholhalt. Flüssigkeiten 291
Gewinnung der Essigsäure und des Essigs aus Holzessig . . 291
Eigenschaften der Essigsäure . 293
Essigsaure Salze oder Acetate . 294
Essigsaures Kalium, — Natrium, — Aluminium, — Eisen, —

Seite

Blei (Bleizucker), — Kupfer, (Grünspan) 295
Propionsäure 296
Buttersäure 297
Bildungsweise 297
Darstellung 298
Valeriansäure oder Baldriansäure . 299
Künstliche Darstellung 299
Eigenschaften 299
Valeriansaure Salze 300
Capronsäure 300
Oenanthylsäure 300
Caprylsäure 300
Pelargonsäure 301
β. Nichtflüchtige u. feste Fettsäuren:
Caprinsäure 301
Laurinsäure 301
Myristinsäure 301
Palmitinsäure 301
Stearinsäure 302
Arachinsäure 303
Behensäure 303
Cerotinsäure 303
Melissinsäure 303
b. Gruppe der Oelsäure:
Acrylsäure 304
Oelsäure (Oleïnsäure) 305
Erucasäure 306

Zweiwerthige Säuren.

a. Zweiwerthige einbasische Säuren.
Milchsäure-Gruppe:
Hypothetische Kohlensäure 307
Derivate derselben: Kohlendisulfid (Schwefelkohlenstoff) . . . 307
Xanthogensäure 309
Carbaminsäure 310
Harnstoff (und Harn) 311
Harnsäure 314
Milchsäuren:
α. Gährungsmilchsäure . . . 316
Verwandlung des Traubenzuckers und anderer Kohlenhydrate i. Milchsäure (Milchsäuregährung) 316
β. Fleischmilchsäure 318
b. Zweiwerthige, zweibasische Säuren.
Oxalsäure-Reihe.
Oxalsäure oder Kleesäure . . . 319

Se

Vorkommen in den Pflanzen . . 3
Synthetische Darstellung . . . 3
Fabrikmässige Bereitung . . . 3
Eigenschaften 3
Oxalsaure Salze oder Oxalate:
Kaliumbioxalat (Kleesalz), Ammoniumoxalat, Calciumoxalat . . . 3
Bernsteinsäure 3
Brenzweinsäure 3
Korksäure 3
Fumarsäure 3

Dreiwerthige Säuren.

a. Dreiwerthige, einbasische Säuren
Glycerinsäure 3
b. Dreiwerthige, zweibasische Säuren
Aepfelsäure oder Vogelbeersäure 3
c. Dreiwerthige, dreibasische Säuren
Aconitsäure 3
Chelidonsäure 3
Mekonsäure 3

Vierwerthige Säuren.

a. Vierwerthige, einbasische Säuren:
Erythrinsäure 3
b. Vierwerthige, zweibasische Säuren
Weinsäure oder Weinsteinsäure 3
Vorkommen in den Pflanzen . . 3
Darstellung 3
Eigenschaften 3
Weinsaure Salze (Tartrate):
Kaliumtartrat, Kaliumbitartrat (Weinstein) 3
Calciumtartrat, Kaliumnatriumtartrat (Seignetsalz) und Brechweinstein . . 3
c. Vierwerthige, dreibasische Säuren
Citronensäure 3
Vorkommen in den Pflanzen . . 3
Gewinnung und Eigenschaften . 3
Citronensaure Salze (Citrate) . 3

Fünfwerthige Säuren.

Aposorbinsäure 3

Sechswerthige Säuren.

a. Sechswerthige, einbasische Säuren:
Mannitsäure 3
Gluconsäure 3
b. Sechswerthige, zweibasische Säuren:
Zuckersäure 3
Schleimsäure 3

Seite

Fünfte Gruppe:
Fette oder Glyceride.

Vorkommen in den Pflanzen . . . 337
Mittlerer Fettgehalt verschiedener Pflanzentheile 338
Fettgehalt der Nahrungsmittel . 339
Gewinnung der Pflanzenfette im Grossen 340
Beschreibung der wichtigsten Pflanzenfette.
1. Flüssige Pflanzenfette oder fette Oele.
a. Trocknende Oele:
Leinöl, Hanföl, Wallnussöl, Mohnöl, Leindotteröl, Ricinusöl, Sonnenblumenöl 341
b. Nicht trocknende Oele:
Rapsöl, Mandelöl, Buchelöl, Oliven- oder Baumöl 342
Sesamöl 343
2. Halbfeste (butterartige) Pflanzenfette:
Palmöl oder Palmfett 343
Cocosnussöl oder Cocosfett . 343
Chinesischer Talg, Cacaobutter, Muscatbutter, Lorbeeröl 344
Bildung der Fette in den Pflanzen 344

Seite

Bedeutung der Fette als Reserve- oder Vorrathsstoffe in d. Pflanzen 347
Bestimmung des Fettgehaltes vegetabilischer Stoffe 347
Bestandtheile und chemische Constitution der Fette 348
Stearin, Palmitin, Oleïn 349
Allgemeiner Charakter der Fette . 351
Zersetzung der Fette durch Erhitzen 353
Zersetzung der Fette durch starke Basen (Seife und Seifenbereitung) 354
Zersetzung der Fette mit conc. Schwefelsäure 356
Zersetzung der Fette mittelst gespannter Wasserdämpfe . . . 356
Bedeutung der Eette als Nahrungsstoffe für Menschen und Thiere 356
Anhang zu den Fetten:
Vegetabilische Wachsarten 364
Chemische Zusammensetzung und Eigenschaften des Pflanzenwachses 364
Die wichtigsten wachsliefernden Pflanzen 365
Japanesisches Wachs 365
Carnaubawachs und Palmwachs 365
Bienenwachs 366

II. Verbindungen aus der Klasse der aromatischen Körper (Benzol-Derivate).

Allgemeine Betrachtungen . . . 367

Erste Gruppe:
Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe (aromatische Kohlenwasserstoffe):

Den Hauptbestandtheil des Steinkohlentheers bilden flüssige und feste aromatische Kohlenwasserstoffe . . . 372
Benzol 373

Benzol-Derivate:
Nitrobenzol (künstl. Bittermandelöl) . 374
Anilin 374
Anilinfarbstoffe 375

Die homologen Kohlenwasserstoffe des Benzols:
Toluol 377
Xylole 377
Trimethylbenzole 378
Cymol und Styrol 378

An die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe schliessen sich an:
Naphtalin 378
Abkömmlinge von Naphtalin:
Naphtylamin 379
Naphtalinfarbstoffe 379
Anthracen, Alizarin (künstliches Krapproth) 379

Zweite Gruppe:
Phenole.

Allgemeiner Charakter derselben . . 380

Einwerthige Phenole.

Phenol oder Carbolsäure . . . 381
Derivate des Phenols (Phenolfarbstoffe):
Pikrinsäure 382
Rosolsäure 382
Phenol-Phtaleïn 384

Seite

Resorcin-Phtaleïn oder Fluorescoïn . 384
Tetrabromfluorescoïn (Eosin) . . . 385
Galleïn und Coeruleïn 385
Kreosol 385
Xylenole 385
Thymol 385
Eugenol 386

Zweiwerthige Phenole.

Dioxybenzole:

Brenzcatechin 386
Derivat: Guajacol 386
Kreosot 386
Resorcin 387
Hydrochinon 387

Dioxytoluol:

Orcin 387
Orceïn 388

Dreiwerthige Phenole.

Pyrogallussäure oder Pyrogallin . 388
Phloroglucin 389

Dritte Gruppe:
Aromatische Alkohole und Aldehyde.

Benzylalkohol 390
Tolylalkohol 390
Cuminalkohol 390
Styrylalkohol 391
Coniferylalkohol 391
Benzaldehyd (Bittermandelöl) 391
Cuminaldehyd (Cuminol) 392
Salicylaldehyd (Spiräaöl) 392
Zimmtaldehyd 392
Vanillin 392

Vierte Gruppe:
Aromatische Säuren.

Benzoësäure 394
Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften 395
(Hippursäure) 396
Zimmtsäure und Nitrozimmtsäuren . . 397
Salicylsäure 398
Phtalsäure 400
Protocatechusäure 401
Gallussäure 401
Chinasäure 403
Ellagsäure 403

Seite

Gerbsäuren oder Gerbstoffe . 40[illegible]
Verbreitung und Vorkommen der Gerbstoffe im Pflanzenreiche . 40[illegible]
Allgemeiner Charakter der Gerbsäuren . . . . . 40[illegible]
Erkennungsmittel für Gerbsäuren 40[illegible]
Mikrochemischer Nachweis der Gerbsäuren . . . . . 40[illegible]
Leichte Zersetzbarkeit der Gerbstoffe . . . . . 40[illegible]
Bildung und physiologische Bedeutung der Gerbsäuren in den Pflanzen . . . . . 4[illegible]
Bestimmung des Gerbstoffgehaltes vegetabilischer Stoffe . . . 4[illegible]
Die wichtigsten Methoden der Gerbstoffbestimmung 415
Abscheidung und Darstellung der Gerbstoffe aus Vegetabilien 424
Die verschiedenen in den Pflanzen vorkommenden Gerbstoffe 424
Gallusgerbsäure od. Galläpfelgerbsäure 425
Eichengerbsäure 427
Erlengerbsäure 428
Kastaniengerbsäure 429
Sumachgerbsäure 429
Catechugerbsäure 429
Kaffeegerbsäure 430
Chinagerbsäure 430
Moringerbsäure 430
Hopfengerbsäure 430

Die wichtigsten Gerbmaterialien des Handels.

A. Ausländische Gerbmaterialien.

Sumach oder Schmack 431
Divi-Divi 431
Bablah 431
Valonea oder Ackerdoppen . . . 432
Galläpfel 432
Chinesische oder japanesische Galläpfel 433
Knoppern 433
Catechu 433
Exotische Gerberinden 434

B. Inländische Gerbmaterialien (Gerberinden).

Eichenrinden 435

Seite

Kennzeichen guter Spiegelrinde . 438
Gerbsäuregehalt der Eichenrinden 439
Fichtenrinde 444
Gerbsäuregehalt derselben . . . 445
Tannenrinde 447
Lärchenrinde 447
Weidenrinde 449
Birkenrinde 450
Erlenrinde 451
Ulmenrinde 451
Welche Rolle spielt Gerbstoff bei der Lederbereitung? 452
Mineralgerbung 454

Fünfte Gruppe:
Aetherische oder flüchtige Oele (Riechstoffe der Pflanzen).

Vorkommen in den Pflanzen . . 457
Gewinnung derselben 459
Allgemeiner Charakter 461
Bestandtheile und chemische Constitution derselben 462
Künstliche Bereitung 463
Bildungsweise in den Pflanzen . . 463
Eintheilung derselben 464

1. Sauerstofffreie äther. Oele:
Terpentinöle 465

Seite

Gewinnung derselben 465
Verschiedene Sorten 465
Allgemeine Eigenschaften . . . 466
Citronenöl, Wachholderöl, Orangeblüthenöl, Rosmarinöl, Lavendelöl, Hopfenöl 468
Rosenöl, Geraniumöl 469

2. Sauerstoffhaltige äth. Oele.
a. Bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Oele.

Kamillenöl, Anis-, Fenchel-, Kümmel-, Nelken-, Zimmt- u. Pfeffermünzöl 470
Gaultheriaöl (Wintergrünöl), Bittermandelöl 471
Thymianöl, Eucalyptusöl u. a. . . 472

b. Bei gewöhnlicher Temperatur feste äther. Oele.

Gewöhnlicher Campher 473
Borneo-Campher 473
Cumarin 474
Iriscampher, Menthencampher . . 475

3. Schwefelhaltige äther. Oele.
Knoblauchöl 475
Senföl 476

III. Pflanzenstoffe von unbekannter Constitution.

Erste Gruppe:
Glycoside oder Glucoside.

Vorkommen und allgemeiner Charakter der Glucoside 476

Beschreibung der wichtigsten Glucoside.

a. Stickstoffhaltige Glucoside.

Amygdalin 478
Solanin 479
Myronsäure 480
Chitin 480

b. Stickstofffreie Glucoside.

Salicin oder Weidenbitter . . . 481
Populin 482
Phloridzin 482
Aesculin (Schillerstoff) 482
Fraxin 483
Quercitrin 483
Coniferin 484
Digitalin 486
Ruberythrinsäure 486
Glycyrrhizin 486
Enzianbitter 487

Zweite Gruppe:
Bitterstoffe.

Allgemeiner Charakter 488
Santonin, Aloïn, Antiarin 488
Absynthiin (Wermuthbitter), Quercin, Pikrotoxin, Larixin, Quassiin, Hopfenbitter, Cantharidin 489

Dritte Gruppe:
Harze.

Verbreitung der Harze im Pflanzenreiche 490
Gewinnung der Harze 490

Seite

Allgemeiner Charakter derselben . 491
Bestandtheile der Harze 492
Bildung der Harze in den Bäumen 493
Erkennung der Harze in Pflanzentheilen 495
Verwendung der Harze 495
Eintheilung derselben 496

Beschreibung der wichtigsten im Handel vorkommenden Harze.

1. Balsame oder flüssige Harze.

Terpentin 496
Verschiedene Gewinnungsarten des Terpentins aus Nadelbäumen . 497
Eigenschaften der Terpentine . . 499
Verschiedene Terpentinsorten . . 499

Balsame aus heissen Ländern:

Copaivabalsam 500
Peruvianischer Balsam 501
Tolubalsam 501
Storax 501

2. Eigentliche Harze (Hartharze).

a. Harze aus europäischen Nadelhölzern.

Fichtenharz (Rohharz, gemeines Harz) 501
Harzprodukte: Weisses Harz, burgundisches Pech, gelbes Harz, Weisspech, Colophonium . . 502
Brauerpech 503

b. Harze aus Wäldern tropischer Länder.

Benzoë, Mastix, Copal 505
Dammarharz, Guajakharz, Sandarac, Gummilack 506
Drachenblut, Elemiharz 507

c. Fossile Harze von vorweltlichen Wäldern.

Bernstein 507

Andere fossile Harze:

Asphalt (Erdpech) 508
Ozokerit (Erdwachs) 508

3. Gummiharze.

Weihrauch, Myrrhe, Gummigutt . . 509
Asa foetida, Ammoniakgummi . . . 510

Anhang zu den Harzen:

Kautschuk oder Gummi elasticum . . 510
Guttapercha 512

Vierte Gruppe: **Pflanzenfarben.** Seite

Vorkommen der Farbstoffe in den Pflanzen 513
Allgemeiner Charakter der Pflanzenfarbstoffe 514
Beschreibung der wichtigsten Pflanzenfarbstoffe 516
Der grüne Farbstoff der Pflanzen: das Chlorophyll oder Blattgrün 516
Vorkommen des Chlorophylls in den Pflanzen 516
Abscheidung desselben aus grünen Blättern 517
Bestandtheile der Chlorophyllkörner und des Chlorophyll . 518
Hypochlorin 518
Etiolin 522
Chlorophyllan und Erythrophyll 522
Elementare Zusammensetzung des Chlorophylls 524
Eigenschaften des Chlorophylls . 525
Leucophyll 526
Erkennung des Chlorophylls durch spectroskopische Prüfung . . 526
Erkennung des Chlorophylls durch Fluorescenz 529
Zersetzung des gelösten Chlorophylls durch Licht und Luft . 529
Zerstörung des Chlorophylls in den lebenden Blättern durch Sonnenlicht und Luft 531
Einrichtungen zum Schutze des Chlorophylls gegen die zerstör. Wirkungen intensiven Lichtes 534
Gleichzeitige Bildung und Zerstörung des Chlorophylls in den lebenden Blättern 535
Zerstörung des Chlorophylls im Dunkeln 535
Zerstörung des Chlorophylls durch Kälte und Licht (Winterfärbung immergrüner Gewächse) . . 537
Zerstörung des Chlorophylls durch Einwirkung von Säuren . . . 539
Beschädigung der Vegetation durch saure Gase 541
Bildung des Chlorophylls und der Chlorophyllkörner i. d. Pflanzen 543

Seite

Betheiligung des Lichtes an der Chlorophyllbildung 545
Betheiligung der Wärme an der Chlorophyllbildung 549
Sonstige Bedingungen zur Chlorophyllproduktion 550
Bedeutung des Chlorophylls für das Pflanzenleben 551
Das Chlorophyll als Regulator der Pflanzenathmung im Lichte 556
Funktion des Chlorophylls bei der Transpiration der Pflanzen im Lichte 556
Die Farbstoffe der Herbstblätter 557
Der gelbe Farbstoff der Herbstblätter (Xanthophyll) 558
Die rothe Farbe der Herbstblätter (Erythrophyll) 559
Die hellbraune und dunkelbraune bis schwärzliche Herbstfärbung 560
Die Farbstoffe der Blumen . 561
Vorkommen und Bildung der der Blumenfarbstoffe 561
Betheiligung des Lichtes an der Bildung der Blumenfarbstoffe . 562
Von den Blumenfarbstoffen finden in der Industrie Verwendung:
Safflor 563
Wau oder Gelbkraut 563
Die wichtigsten Blumenfarbstoffe:
Die weisse Farbe der Blumen 564

Seite

Die blauen, violetten und rothen Blumenfarbstoffe 564
Farbstoffe der Beeren und Früchte 565
(künstliches Färben der Weine) . . 567
Gelbbeeren oder Kreuzbeeren . . . 568
Saftgrün 568
Orlean 568
Rindenfarbstoffe oder Phlobaphene 568
Quercitron 569
Die Farbstoffe der Hölzer . 569
Die wichtigsten Farbhölzer:
Rothholz (Fernambukholz) . . 570
Campechenholz (Blauholz) . . 571
Sandelholz 572
Gelbholz 572
Wurzelfarbstoffe 573
Krapp 573
Alkanna 574
Curcuma 574
Farbstoffe, die in den Pflanzen als Chromogene vorkommen:
Indigo 575
Vorkommen in den Pflanzen . . 575
Gewinnung und Eigenschaften desselben 575
Bestandtheile 576
Künstliche Bereitung v. Indigoblau 577
Flechtenfarbstoffe 578
Orseille und Persio 579
Lakmus 580
Algenfarbstoffe 581

B. Die stickstoffhaltigen Erzeugnisse der Pflanzen.

Erste Gruppe:
Pflanzenbasen oder Pflanzenalkaloide.

Vorkommen der Pflanzenbasen . . 582
Abscheidung der Alkaloide aus Pflanzentheilen 583
Allgemeiner Charakter der Pflanzenbasen 583
Erkennungsmittel für Pflanzenbasen 584
Physiologische Wirkung derselben auf den thierischen Organismus 585
Zersetzungsprodukte der Pflanzenbasen 585
Elementare Zusammensetzung der Pflanzenbasen 586
Trimethylamin und Methylamin . . . 588
Chemische Constitution der Pflanzen-Alkaloide 589
Beschreibung der wichtigsten Pflanzen-Alkaloide 590

a. Flüchtige und flüssige, sauerstofffreie Pflanzenbasen:

Coniin 590
Nicotin 591
Sparteïn 592

Seite

b. Nichtflüchtige, feste und sauerstoffhaltige Pflanzenbasen:
Die Alkaloide des Opiums . . . 593
Morphin oder Morphium . . . 593
Die Alkaloide der Cinchonaceen:
Chinin 594
Cinchonin 595
Chinodin 595
Cinchonidin 595
Caffeïn (Theïn) 596
Die Alkaloide der Strychneen:
Strychnin und Brucin 597
Curarin 599
Die Alkaloide der Solaneen:
Atropin (Daturin) 599
Hyoscyamin 599
Die Alkaloide der Colchicaceen u. Ranunculaceen:
Colchicin 600
Veratrin 600
Aconitin 600

Zweite Gruppe:
Proteïnstoffe, Eiweisskörper oder Albuminate.

Allgemeine Verbreitung der Eiweisskörper im Pflanzen- u. Thierreich 602
Krystallisirte Proteïnkörper . . . 603
Vertheilung der Eiweissstoffe in den landw. Kulturpflanzen 604
Vertheilung der Eiweissstoffe in den Waldbäumen 607
Mittlerer Eiweissgehalt der wichtigsten Nahrungsmittel 612
Durchschnittlicher Eiweissgehalt d. wichtigsten Futterstoffe . . . 613
Baumlaub als Futtermittel . . . 615
Die elementare Zusammensetzung der Eiweissstoffe 616
Allgem. Verhalten d. Eiweisskörper 618
Leichte Zersetzbarkeit derselben . 620
Erkennungsmittel für Eiweissstoffe 622
Quantitative Bestimmung der Eiweisskörper 624
Bildung der Eiweisskörper in den Pflanzen 627
Bedeutung der Eiweissstoffe für das Pflanzenleben 630
Bedeutung der Eiweisskörper als Nahrungsstoffe für Menschen und Thiere 631
Beziehungen der Eiweissstoffe zur Arbeitsleistung 636
Veränderungen der Eiweissstoffe bei der Verdauung 639
Erkennungsmittel für Peptone . . 640
Specielle Beschreibung der wichtigsten Eiweissstoffe 641
a. Die vegetabilischen Eiweissstoffe:
Das Pflanzenalbumin oder Pflanzeneiweiss 641
Die Proteïnstoffe des Klebers . . 643
Gluten-Caseïn od. Kleberkäsestoff 644
Gluten-Fibrin 644
Gliadin (Pflanzenleim) u. Mucedin 645
Pflanzencaseïne od. Pflanzenkäsestoffe:
Legumin 646
Conglutin 647
Gluteïncaseïn 647
Pflanzliche Globuline 648
Pflanzen-Vitellin 648
Pflanzen-Myosin 648
b. Die Proteïnstoffe des thierischen Körpers:
Eieralbumin (Eiereiweiss) 649
Bluteiweiss (Serumeiweiss) . . . 650
Caseïn oder Käsestoff 651
(Milch und Käse) 652
Blutfibrin oder Blutfaserstoff . . 653
Myosin oder Muskelfibrin 654
Hämoglobin (Blutfarbstoff) . . . 655
(Fleisch und Blut) 655

Dritte Gruppe:
Nicht-eiweissartige stickstoffhaltige Pflanzenbestandtheile (Amidverbindungen).

Allgemeiner Charakter der Säure-Amide 659
Allgemeiner Charakter der Amidosäuren 660
Vorkommen und Vertheilung der Amidoverbindungen in d. Pflanzen 661
Entstehung der Amidokörper in den Pflanzen 663
Physiologische Bedeutung der Amidkörper in den Pflanzen 667

Seite

Quantitative Bestimmung der Amidkörper in den Pflanzen 668
Die in den Pflanzen bis jetzt aufgefundenen Amidkörper.
a. Aus der Gruppe der Säure-Amide:
Asparagin 670
Vorkommen in den Pflanzen . . 670
Mikrochemische Erkennung des Asparagins 672
Quantitative Bestimmung . . . 672
Darstellung und Eigenschaften . 673
Glutamin 674
b. Aus der Gruppe der Amido-Säuren:
Leucin 675
Tyrosin 675
Glutaminsäure 676
Asparaginsäure 676
Amidoessigsäure (Glycocoll) 676
In naher Beziehung zum Glycocoll steht das Betaïn, Kreatin, Kreatinin, Xanthin, Sarkin 677
Guanin, Lecithin, Nucleïn 678

Vierte Gruppe:
Fermente.
1. Lösliche, nicht organisirte Fermente:
Diastase 679
Emulsin 681
Pepsin 681
Vegetabilisches Pepsin 682
Invertin 683

Seite

2. Organisirte oder geformte Fermente:
a. Spaltpilze oder Schizomyceten (Bakterien) 685
Fäulnisserregende Bakterien (Fäulniss) 686
Gährungserregende Bakterien . 688
(Essiggährung, Milchsäure-Gährung, Buttersäure-Gährung, schleimige Gährung oder Mannitgährung, Sumpfgasgährung der Cellulose) 688
Pathogene oder contagiöse Bakterien (Infektionskrankheiten) 689
Pigmentbakterien 691
b. Sprosspilze oder Hefepilze
Bierhefe 693
Weinhefe 694
c. Schimmelpilze (Verwesung) . . 694
Anhang:
Die sog. Fäulniss des Holzes. . 696
Mittel gegen Gährung, Fäulniss und Verwesung 699
Conservirung der Nahrungsmittel 701
Conservirung thierischer und vegetabilischer Leichen 703
Desinfektionsmittel gegen epidemische Krankheiten 704
Conservirung von Bauhölzern . 705
Imprägnirmethoden 706

Dritter Abschnitt.

Die anorganischen oder Mineralbestandtheile der Pflanzen.

Vorkommen der Mineralstoffe in den Pflanzen 709
Einäscherung und quantitative Bestimmung der Asche 710
Aschen-Analysen und Bedeutung derselben für den Pflanzenproducenten 711
Die Bestandtheile der Pflanzenaschen 714
Verhalten der Pflanzenaschen zu Wasser und Säuren 716
Bedeutung der Aschenbestandtheile für das Leben der Pflanzen . . 717
Sind alle Aschenbestandtheile zur Ernährung d. Pflanzen nothwendig? 718
Methode der Wasserkulturen . . 718
Wesentliche Aschenbestandtheile . 720
Bedeutung der Pflanzenaschen als Düngemittel 721
(Holzasche, Rasenasche, Gründüngung) 722
Bedeutung der Aschenbestandtheile der Pflanzen für das Leben der Menschen und Thiere 723
Aschengehalt der wichtigsten thierischen Produkte 725

Seite

Schwankungen des Aschengehaltes in den wichtigsten forst- u. landwirtsch. Produkten 727
Vertheilung der Asche und der Aschenbestandtheile in d. Waldbäumen 730
Aschengehalt der Blätter . . . 731
Mittlere procentische Zusammensetzung der Asche lebender und abgestorbener Baumblätter 732
Aschengehalt der Waldstreu . . 734
Aschengehalt der Baumrinden . 735
Mittlere proc. Zusammensetzung der Asche der Baumrinden. . 735
Aschengehalt des Holzes . . . 736
Mittlere procentische Zusammensetzung der Asche verschiedener Hölzer 737
Aschengehalt der Aeste u. Zweige 739
Mittlere proc. Zusammensetzung der Asche der Aeste und Zweige 740
Aschengehalt d. Samen u. Zapfen der Waldbäume 741
Mittlere proc. Zusammensetzung der Waldsamen-Aschen . . . 742
Procentische Vertheilung der einzelnen Mineralstoffe in den Bäumen 743
Vertheilung der Mineralstoffe in den landw. Kulturgewachsen . . . 744
Charakteristische Eigenthümlichkeiten der Ackergewächse bezüglich ihres Gehaltes an Mineralstoffen 745
Mineralstoffbedarf der wichtigsten Waldbäume 749
Reihenfolge der Waldbäume nach ihrem Bedarf an Kali, Phosphorsäure, Kali und Phosphorsäure zusammen, an Kalk und an gesammten Mineralstoffen . . . 754
Mineralstoffbedarf junger Waldpflanzen im Vergleich zu den älteren Waldbäumen 759
Mineralstoffbedarf der wichtigsten landw. Kulturgewächse im Vergleich zu den Waldbäumen . . 760

Seite

Betrachtung der einzelnen anorganischen Pflanzenbestandtheile.

1. Anorgan. Pflanzenbestandtheile, welche beim Einäschern zersetzt werden.
Ammoniaksalze und salpetersaure Salze (Nitrate) 764
Vorkommen der Ammoniaksalze in Pflanzensäften 765
Vorkommen salpetersaurer Salze in Pflanzensäften 766
2. Die feuerfesten Mineralstoffe der Pflanzen oder ihre Aschenbestandtheile 768
Kali: Vorkommen und Verbreitung der Kalisalze im Pflanzenreiche 769
Bedeutung der Kalisalze für das Leben der Pflanzen 669
Vertheilung des Kali im Pflanzenkörper 770
Kaligehalt der landw. Kulturgewächse 772
Ansprüche derselben an den Kaligehalt des Bodens 773
Kaligehalt der Waldbäume und Forstprodukte 773
Ansprüche der Waldbäume an den Kaligehalt des Bodens . 773
Kaligehalt der Streumaterialien 777
Einfluss starker Streunutzung auf den Kaligehalt des Bodens . 778
Kaligehalt der wildwachsenden Pflanzen (Unkräuter) . . . 779
Bedeutung der Kalisalze in den Pflanzenaschen für die Technik 780
Gewinnung der Potasche aus Holzasche, aus der Zuckerrübenmelasse etc. 781
Bedeutung kalihaltiger Düngemittel 783
Natron: Vorkommen in den Pflanzen 784
Ist für die Landpflanzen entbehrlich 785
Düngung mit Kochsalz 785
Kalkerde oder Kalk: Vorkommen in den Pflanzen 786

Seite

Betheiligung beim Wachsthum der Pflanzen 786
Kalk als Einlagerungssubstanz der Zellmembranen 786
Wasserpflanzen reich an Ablagerungen von kohlensaurem Kalk 787
Kalkgehalt der landw. Kulturgewächse 787
Grösse des Kalkverlustes des Bodens durch die Ernten . . . 788
Kalkgehalt der Waldbäume und Forstprodukte 789
Kalkbedürfniss der verschiedenen Holzarten 790
Kalkgehalt der Streumaterialien 791
Einfluss der Streunutzung auf den Kalkgehalt des Bodens . . . 792
Magnesia oder Bittererde:
Vorkommen und Vertheilung der Magnesia in den Bäumen . . 793
Nahrungsmittel für die Pflanzen 794
Verlust des Bodens an Magnesia durch mittlere Ernten . . . 794
Eisenoxyd: Vorkommen in den Pflanzen 794
Eisen ein wesentlicher Bestandtheil des Chlorophyll, ist zur Ausbildung der Chlorophyllkörner und zum Wachsthum der Pflanzen nothwendig . . 795
Mangangehalt der Pflanzen . . 795
Phosphorsäure: Vorkommen im Pflanzenreiche 796
Geht aus den Pflanzen durch die Nahrungsmittel in den Körper der Menschen und Thiere über (Knochen, Geweihe, Hörner) . 797
Bedeutung der Phosphorsäure für das Pflanzenleben 798
Vertheilung der Phosphorsäure im Pflanzenkörper 799
Phosphorsäuregehalt der landw. Kulturpflanzen 800
Phosphorsäurebedarf derselben pro Hektar 802
Phosphorsäuregehalt der Waldbäume und Forstprodukte . . 804

Seite

Phosphorsäurebedarf der Waldbäume im Vergleich zu den landw. Kulturgewächsen . . 806
Phosphorsäuregehalt der Streumaterialien 807
Einfluss starker Streunutzung auf den Phosphorsäuregehalt des Bodens 808
Bedeutung phosphorsäurereicher Düngemittel 812
Mangel an Phosphorsäure ist häufig Ursache der Unfruchtbarkeit der Böden 812
Schwefelsäure: Vorkommen in den Pflanzen 815
Schwefelsäuregehalt der wichtigsten forst- und landw. Produkte 815
Bedeutung schwefelsaurer Salze für das Pflanzenleben . . . 816
Schwefelsäurebedarf der landw. Nutzpflanzen und der Waldbäume 817
Gypsdüngung 817
Kieselsäure oder Kieselerde:
Vorkommen im Pflanzenreiche . 818
Stark verkieselte Pflanzen . . . 819
Bedeutung der Kieselsäure für das Pflanzenleben 821
Einlagerungssubstanz der Zellmembranen 821
Kieselsäuregehalt der landw. Produkte 823
Kieselsäure-Verlust des Bodens durch mittlere Ernten . . . 824
Kieselsäuregehalt der Forstprodukte und Waldbäume . . . 824
Starke Verkieselung der Rinde mehrerer Waldbäume . . . 825
Einfluss des Alters der Bäume auf den Kieselsäuregehalt . . 826
Kieselsäuregehalt der Streumaterialien 830
Chlor: Chlormetalle in allen Pflanzenaschen 832
Bedeutung derselben für die Pflanzen 832

Seite

Chlorbedarf sehr gering . . . 833

Anhang.

Anhang I.

Bedeutung der Wälder für die chemische Industrie 837
Gewinnung von Potasche 839
„ „ Holzhohle (Meilerverkohlung) 839
Gewinnung von Holzessig 847
„ „ Holztheer . . . 848
„ „ Holzgas 849
„ „ Kienruss 850
„ zahlreicher anderer Stoffe aus Waldprodukten . . 851

S

Anhang II.

Nachträge:

Bedeutung des Harzes und Einfluss der Harzung auf die Bäume .
Chemischer Unterschied zwischen lebendem und todtem Protoplasma . . . . . .

Anhang III.

Tabelle über den Gehalt der wichtigsten forst- und landw. Produkte an Asche und Aschenbestandtheilen . . . . . .

Die Bestandtheile der Pflanzen.

Unsere Aufgabe ist zunächst, die Stoffe näher kennen zu lernen, aus welchen die Pflanzen und ihre verschiedenen Theile bestehen.

Bekanntlich verwenden die Pflanzen zum Aufbau ihres Körpers und ihrer einzelnen Organe sehr verschiedene Substanzen. Aber trotz der grossen Mannigfaltigkeit der Gewächse finden sich doch als wesentliche oder Hauptbestandtheile derselben immer wieder die gleichen Stoffe, nur nach Pflanzenart in sehr verschiedener Menge. Eichen, Fichten oder Palmen brauchen somit zu ihrer Ausbildung der Hauptsache nach dasselbe Material, wie Wiesengräser, Getreide- oder Kartoffelpflanzen, nur in verschiedenen Quantitäten.

Schon eine einfache Prüfung durch Erwärmen lässt erkennen, dass alle Pflanzen und Pflanzentheile ohne Ausnahme aus Wasser, aus verbrennlichen oder organischen und aus unverbrennlichen oder mineralischen Stoffen (Salzen) bestehen, welche letzteren nach der Verbrennung als Asche im Rückstand bleiben.[1]) Unter den organischen Bestandtheilen gibt es solche, die allgemein verbreitet sind und in allen Pflanzen vorkommen (wie Zellstoff, Holzfaser, Stärkemehl, Zucker, Gummi, Fett, Säuren, Harze, eiweissartige Stoffe etc.) und andere, die nur vereinzelt in gewissen Pflanzen auftreten, oft aber charakteristische Bestandtheile gewisser Organe bilden. Die verbrennlichen und unverbrennlichen Stoffe zusammen bilden die feste Masse oder die Trockensubstanz der Pflanzen; das Wasser und die mineralischen Stoffe werden auch als anorganische oder unorganische Bestandtheile bezeichnet.

---

[1]) Vom Luftgehalt der Pflanzen wird hier abgesehen. Alle Pflanzen enthalten in ihrem Innern (in Hohlräumen, in Intercellularräumen, z. Thl. auch in den Zellen und Gefässen) mehr oder weniger Luft, namentlich Kohlensäure und Sauerstoffgas. Diese Gase dringen zum grössten Theile durch die Spaltöffnungen der Blätter aus der atmosphärischen Luft ein, werden aber auch theilweise mit dem Wasser durch die Wurzeln aufgenommen.

Den Hauptbestandtheil des Pflanzenkörpers bildet das Wasser, dann folgen die organischen oder verbrennlichen Stoffe, während die Gesammtmenge der mineralischen oder unverbrennlichen Substanzen sehr gering ist, aber nach Pflanzenart wechselt.

Erster Abschnitt.

Wassergehalt der Pflanzen.

1. Vorkommen und Vertheilung des Wassers in den Pflanzen.

Im Körper der Pflanzen findet sich stets mehr Wasser als feste Substanz. Mehr oder weniger Wasser kann man in allen Theilen der Pflanze, von der äussersten Wurzelspitze bis zur Blattspitze, nachweisen, doch ist die Vertheilung desselben in den einzelnen Organen sehr verschieden.

Weitaus das meiste Wasser findet sich im Pflanzen- oder Zellsaft, der ausserdem nur wenige organische und unorganische Stoffe gelöst und theilweise auch suspendirt (ungelöst) enthält.[1]) Wasser durchdringt aber auch die Zellhäute und Gefässwände, überhaupt alle sog. organisirten Pflanzenstoffe, wie die Stärkemehlkörner, das Protoplasma, die Chlorophyllkörner u. s. w. Alle diese Stoffe besitzen die Fähigkeit, Wasser unter Volumenzunahme zwischen ihre festen Substanztheilchen einzusaugen, oder wie man zu sagen pflegt, sich mit Wasser zu imbibiren. Es hängt dies mit ihrem eigenthümlichen inneren Bau zusammen. Nach C. v. Naegeli's Hypothese bestehen alle organisirten Pflanzenbestandtheile, die Zellhäute, Stärkmehlkörner etc. aus zahlreichen unsichtbaren Molecülgruppen, die verschieden gestaltet sein können, im Innern aber ähnlich wie ein Krystall aus Molecülen aufgebaut sind, die in bestimmter regelmässiger Anordnung neben einander liegen. Diese winzigen, in ihrem inneren Bau krystallinisch gestalteten, unsichtbaren Molecülgruppen nennt Naegeli „Micellen". Dieselben berühren sich in den organisirten Substanzen nicht direkt, sondern enthalten ähnlich wie Thon oder ein anderer poröser Körper Zwischenräume oder Poren, die so klein sind, dass sie selbst mit dem besten Mikroskop nicht erkannt werden können. Bei der Imbibition füllen sich diese Zwischenräume in der Art mit Wasser an, dass jedes feste Theilchen der organisirten Substanz gleichsam wie eine Insel von Wasser umspült wird.

---

[1]) Wird aus jungen Blättern, Gras, Gemüse, Obst u. dergl. der Saft ausgepresst und im Wasserbade bei 100° eingedampft, so verflüchtigt sich alles Wasser, während die sämmtlichen organischen und mineralischen Stoffe als fester Rückstand bleiben. Man kann auf diese Weise die Trockensubstanz der Pflanzensäfte leicht quantitativ bestimmen.

Auf diese Weise erklärt sich der grössere oder geringere Wassergehalt der Membranen aller Zellen und Gefässe, der Stärkekörnchen, des Protoplasma's u. s. w. Je jünger eine Zellmembran oder ein Pflanzengewebe ist, desto wasserreicher ist es. Die frische Zellhaut besteht wohl mehr als zur Hälfte aus Wasser; es ist jedoch der Wassergehalt nicht nur bei verschiedenen Zellmembranen verschieden, sondern es wechseln selbst in einer und derselben Zellhaut wasserreichere oder weichere und wasserärmere oder dichtere Schichten mit einander ab (Naegeli). Das Vermögen der Zellwände, das ihnen auf irgend eine Weise entzogene Wasser wieder zu ersetzen, nennt man ihre Imbibitionsfähigkeit. Bei der Aufnahme von Wasser durch Imbibition dehnen sich die Zellhäute aus und das Volumen der Zellen wird vergrössert, beim Austrocknen ziehen sich dagegen die vorher gespannten Membranen zusammen und das Volumen der Zellen wird kleiner. Frische Blätter erleiden desshalb beim Welken oft eine bedeutende Volumverminderung und werden schlaff, durch Wasserzufuhr dehnen sich die Zellen aus und die Blätter werden wieder straff und steif. Eine scheinbare Ausnahme machen junge Wurzeln, die sich durch Aufnahme von Wasser verkürzen. Diese Contraktion erklärt sich dadurch, dass die Parenchymzellen derselben sich bei Aufnahme von Wasser in der Querrichtung mehr ausdehnen als in der Längsrichtung, desshalb ihr Volumen vermehren und an Dicke zunehmen (Hugo de Vries.[1])

Legt man trockene Blätter, trocknes Holz u. s. w. in Wasser oder lässt man sie durch Regen befeuchten, so nehmen sie zunächst durch Capillarität Wasser auf, dann dringt ein Theil desselben durch Imbibition in die Wände der Zellen und Gefässe ein, und es wird dadurch eine Volumvergrösserung herbeigeführt. Das Quellen des Holzes in Wasser ist vorzugsweise Folge der Quellungen der einzelnen Holzzellen durch Imbibition.

Bei den im Innern des Pflanzenkörpers stattfindenden Vorgängen spielt das Imbibitionswasser eine wichtige Rolle. Es vermittelt die Diosmose, d. h. den Durchgang gelöster fester und gasförmiger Stoffe durch die Zellmembranen und wird dadurch zum Transportmittel für die Nahrungs- und Bildungsstoffe. Das Imbibitionswasser ist daher bei der Aufnahme der Nährstoffe, bei der Fortleitung und Wanderung der Nahrungs- und Bildungsstoffe von einer Zelle zur andern in hohem Grade betheiligt. Nach Versuchen von J. Sachs ist es eine specifische Eigenthümlichkeit der verholzten Zellwände, dass sie das Imbibitionswasser mit grosser Leichtigkeit durchlassen. Auf dieser Eigenschaft der Holzzelle beruht die Möglichkeit, dass das aus dem Boden aufgenommene Wasser den transpirirenden und assimilirenden Blättern mit grosser Geschwindigkeit zugeführt wird. Die

[1]) Botan. Ztg., 37. Jahrg. 1879, S. 649.

Natur erzeugt, wie Sachs sagt, das Holz nur da, wo es auf rasche Wasserbewegung ankommt.[1]) Sobald in den Pflanzengeweben die Menge des Imbibitionswassers unter eine gewisse Grenze sinkt, werden sie funktionsunfähig.

Das Wasser im Pflanzensafte und das Imbibitionswasser, welches alle festen organisirten Pflanzenbestandtheile durchdringt, bezeichnet man zusammen auch als Vegetationswasser. Da dieses Vegetationswasser zur Existenz des Pflanzenkörpers unumgänglich nothwendig ist, so folgt daraus, dass das Leben der Pflanzen ohne Wasser nicht denkbar ist und dass jedes Gewächs von der Keimung an bis zur Fruchtreife eine bestimmte Wassermenge bedarf. Wird dieses Wasserquantum nicht dargeboten, so kränkelt die Pflanze und stirbt schliesslich ganz ab, — eine Thatsache, von der wir uns in trockenen Jahren, vor allem auf leichten, sandigen Bodenarten leider nur zu oft überzeugen können. Uebrigens hat das Wasser noch verschiedene andere Functionen zu verrichten, die wir später näher kennen lernen werden.

2. Vertheilung des Wassers in den Bäumen.

Nach dem Vorausgegangenen ist es selbstverständlich, dass alle Theile eines Baumes mehr oder weniger Wasser enthalten, und dass stets die jüngsten Organe die wasserreichsten sein müssen; junge Triebe, junge Blätter, junge Würzelchen, das jüngste Holz mit dem Cambium, die jüngsten Theile der Rinde, die jungen Zweige, die grünen Pflanzenstengel sind stets saftreicher, als dieselben Organe in höherem Alter. Den wasserärmsten Theil des Baumes bildet das Kernholz, wasserreicher ist das Splintholz, die Rinde und die dickeren Aeste; der meiste Saft findet sich im Cambium, dann in den Blättern und in den jüngsten dünnsten Zweigen. Es wechselt aber der Wassergehalt nicht nur in den verschiedenen Bäumen, sondern auch innerhalb gewisser Grenzen in den verschiedenen Theilen eines und desselben Baumes. Abgesehen von der Individualität haben darauf Einfluss: das Alter, die Transspirationsfähigkeit der Bäume, der Standort (Bodenbeschaffenheit, Lage und Klima), die Stärke des Bestandsschlusses, der schnellere oder langsamere Wuchs, die Witterungsverhältnisse, die Jahres- und selbst Tageszeiten.

Dadurch erklären sich die verschiedenen und abweichenden Angaben, welche man über den Wassergehalt der Pflanzen und ihrer einzelnen Theile findet; jede neue Untersuchung solcher Gewächse, die unter anderen äusseren Verhältnissen erwachsen sind, muss auch andere Resultate liefern. Es ist

[1]) Arbeiten des bot. Instituts in Würzburg. Bd. II, S. 291.

daher unmöglich, feststehende, allgemein gültige Zahlen über die Grösse des Wassergehaltes der Waldbäume oder der Hölzer im frischgefällten Zustande zu gewinnen. Durch umfangreiche, systematisch durchgeführte Untersuchungen solcher Bäume, die unter gleichen und unter verschiedenen Standortsverhältnissen erwachsen sind, kann nur annähernd eine höchste und eine niedrigste Grenze gefunden werden, zwischen denen der durchschnittliche Wassergehalt der betreffenden Holzart liegt. Bei diesen Untersuchungen genügt es aber keineswegs, aus der Gewichtsdifferenz des frisch gefällten und lufttrockenen Holzes auf die Wassermenge zu schliessen — eine Methode, die bis jetzt meistens befolgt wurde —, sondern es müssen die einzelnen Theile der Bäume, das Kernholz, Splintholz, die Rinde, Aeste, Zweige, Blätter, Früchte durch längeres Trocknen bei 100 bis 112° gesondert untersucht werden (vergl. Wasserbestimmung). Nur auf diese Weise bekommen wir genauere Kenntniss über die Schwankungen und über die Vertheilung des Wassers in den einzelnen Theilen der Bäume und verschaffen uns die erforderliche Grundlage zur Berechnung des gesammten Wassergehaltes eines Baumes oder eines Holzbestandes von bestimmter Grösse. Solche Wasserbestimmungen könnten namentlich auch im Hochgebirge unter Mitwirkung des äusseren Forstpersonals leicht von den forstlichen Versuchsanstalten durchgeführt werden. Was bis jetzt in dieser Richtung geleistet wurde, ist im Nachstehenden mitgetheilt.

a. Wassergehalt der Blätter.

Wassergehalt der Blätter in ihren verschiedenen Entwicklungsstadien.

Die ganz jungen zarten Blätter im Frühjahr, kurz nach dem Laubausbruch, sind so ausnehmend wasserreich, dass sie in diesem Entwicklungsstadium nahe um die Hälfte mehr Wasser enthalten, als in späteren Perioden. So finden sich z. B. in den jungen Eichen-, Buchen-, Lindenblättern, dann in den jungen Lärchen-, Kiefern- und Fichtennadeln im Mai, gleich nach der Knospenentfaltung, zwischen 75 bis 80 % Wasser; bei jungen Blättern krautartiger Gewächse steigt der Wassergehalt sogar auf 80 bis 90 %.

Dr. v. Hoehnel[1]) gelangte bei seinen Untersuchungen bezüglich des Wassergehaltes der Blätter in den verschiedenen Entwicklungsstadien zu dem Resultate, dass in der Regel die eingerollten, noch in den Knospen befindlichen Blättchen mehr Wasser enthalten, als die halbentwickelten, hellgrünen, theilweise noch gefalteten Blätter, die ein bestimmtes Minimum repräsentiren. Von diesem Stadium an steigt der Wassergehalt continuirlich bis zur völligen

[1]) Wollny, Forschungen auf dem Gebiete der Agriculturphysik, 1. Bd. S. 299.

Entwicklung des Blattes, wo es den grössten Wassergehalt zeigt. Nachdem das Maximum erreicht ist und das Blatt anfängt lederartig zu werden, vermindert sich der Wassergehalt mit dem Aelterwerden allmählich wieder [1]), bleibt vom Juni bis gegen Ende der Vegetationsperiode ziemlich constant und bewegt sich im Sommer je nach Pflanzenart zwischen 54 und 65, zuweilen auch 70 %.[2]) Selbst die abgestorbenen Herbstblätter bestehen zur Zeit ihres Abfalles noch etwa zur Hälfte aus Wasser (45—55 %).

Aus nachstehender Tabelle kann der Wassergehalt der Blätter in ihren verschiedenen Entwicklungsstadien näher ersehen werden.

Wassergehalt der Blätter in verschiedenem Alter
(in Procenten).

Holzart	Mai			Juni	Juli	Aug.	Sept.	Oct.	Nov.	Analytiker
	a	b	c[3])							
Buchenblätter von einem 20—30jähr. Baume im botan. Garten in München aus dem Jahre 1861.	69.71	77.96	78.46	—	55.87 *	—	—	56.77	—	Zoeller (landw. Vers. Stat. 6. Bd. S. 231).
Buchenblätter desselben Baumes aus d. Jahre 1863.		76.65[4])		59.79	56.36	49.26	52.58	59.63	54.45	Rissmüller (ldw. V. Stat. 17. B. S. 17).
Buchenblätter eines 20jähr. Baumes im Hohenheimer bot. Garten, im Schatten grösserer Bäume erwachsen.		79.24		65.68	64.00	62.34	63.68	62.85	66.37	Dulk (landw. Vers. St. 18. Bd.).
Lärchennadeln		78.0		69.2	63.1	55.4	54.1	62.0	—	Stoeckhardt (Chem. Ackersm. 1866, S. 158).
Kiefernadeln von einem 17jähr. Baume										
einjährige		—		—	70.73	--	—	62.99	—	Dulk
zweijährige		—		—	51.65	—	—	59.56	—	(landw. Vers.
dreijährige		—		—	51.61	—	--	—	—	Stat. 18. Bd.)
vierjährige		—		—	50.69	—	—	—	—	

[1]) Von dieser allgemeinen Regel, dass der Wassergehalt der Blätter während der Entwicklung der Blätter zuerst abnimmt, dann bis zu einem gewissen Maximum steigt, um hierauf wieder abzunehmen, machen einige Gewächse, wie die gem. Ulme, der Maulbeerbaum, die Brennessel und andere Urticaceen eine Ausnahme; bei diesen wie bei den Coniferen und bei Buxus nimmt der Wassergehalt im Allgemeinen mit dem Alter, d. h. von den jüngsten noch in den Knospen befindlichen bis zu den völlig ausgebildeten Blättern beständig ab.

[2]) In nassen, regnerischen Sommern und auf sehr feuchtem Boden sind die Blätter wasserreicher, als in trockenen Jahren oder auf trockenerem Boden.

[3]) Die kleinsten Blätter a hatten eben die Knospen verlassen, die Blätter c waren völlig ausgewachsen und um 4 Tage älter als die von a, die Blattsorten b standen hinsichtlich ihrer Grösse und Wachsthumszeit zwischen a und c. Sämmtliche Blätter waren sehr zart und gelblichgrün von Farbe. — [4]) Völlig entwickelte Blätter.

Immergrüne Nadelhölzer enthalten somit in ihren einjährigen Nadeln mehr Wasser, als in den älteren zwei- und dreijährigen.

Wassergehalt der Blätter verschiedener Pflanzen.

Prof. Schübler in Tübingen und W. Neuffer in Esslingen bestimmten Ende August und Anfangs September den Wassergehalt der Blätter verschiedener Bäume, Sträucher und Kräuter[1]) und fanden in 100 Theilen:

Blätter von	Wassergehalt in %	Blätter von	Wassergehalt in %	Blätter von	Wassergehalt in %
1. Bäumen.		Stieleiche, Querc. ped. .	65.0	Wolfsmilch, Euphorbia Cyparissias	73.5
Birnbaum, Pyr. commun.	54.0	Akazie, Robinia Pseudoacacia	65.0	Luzerne, Medicago sativa	74.9
Rothbuche, Fag. sylv. .	55.2	Wallnuss, Jugl. regia .	69.0	Wiesenklee, Trifol. pratense	76.0
Cypresse, Cupressus sempervirens	56.0	2. Sträuchern und Kräutern.		Sonnenblume, Helianthus annuus . . .	78.0
Vogelbeere, Sorbus aucup.	57.0			Topinambur, Helianthus	
Fichte, Abies excelsa .	57.0			tuberosus	80.7
Lärche, Larix europaea	57.5	Rose, Rosa centif. . .	56.0	Gurke, Cucumis sativus	83.5
Apfelbaum, Pyrus Malus	60.1	Hopfen, Humul. Lupulus	57.0	Melone, Cucumis Melo .	87.0
Birke, Betula alba . .	61.8	„ junge Blätter .	68.0	Cactus Opuntia . . .	90.0
Platane, Platan. occident.	63.5	Pfeffermünze, Mentha piper	68.0	Sedum album . . .	95.0
Esche, Frax. excelsior .	64.0	Weinstock, Vitis vinifera	72.5	Algen	98.0
Kastanie, Aescul. Hippocast.	64.0				

Auch Professor Sprengel in Göttingen hat im Jahre 1830 den Wassergehalt mehrerer Baumblätter untersucht. Er sammelte sie im August und fand in 100 Gewichstheilen:

Erlenblätter . . .	74	Thle.	Weidenblätter . . .	69	Thle.
Akazienblätter . .	73	„	Birkenblätter . . .	68	„
Pappelblätter . .	72	„	Rothbuchenblätter .	62	„
Ahornblätter . . .	71	„	Eichenblätter . . .	62	„
Eschenblätter . .	70	„	Ulmenblätter . . .	59	„
Lindenblätter . .	69.5	„	Hainbuchenblätter .	54	„

Die Blätter der Bäume und Sträucher enthalten im August durchschnittlich 54 bis 65, einige auch 70 % Wasser; reicher sind die Blätter krautartiger Pflanzen, in welchen 60—80 % Wasser vorhanden sind; bei Gurken, Melonen, Cactus- und Sedumarten beträgt der Wassergehalt 85 bis 95 %, am wasserreichsten sind die Algen, welche sich völlig im Wasser entwickeln und bis zu 98 % Wasser enthalten. Beachtenswerth ist, dass die in trockener Erde wachsenden Cactus- und Sedumarten viel wasserreicher sind, als alle anderen höheren Gewächse und sich den Wasseralgen nähern.

[1]) Erdmann's Journal f. technische Chemie, 7. Bd. S. 38, Leipzig 1830.

Fähigkeit der Blätter, mehr oder weniger schnell an der Luft zu trocknen.

Lässt man abgepflückte frische Blätter längere Zeit an der Luft liegen, so sinkt an einem trockenen, luftigen Orte ihr Wassergehalt bald auf 25—30 %, endlich werden sie lufttrocken und enthalten dann nur noch 15—20 % hygroskopisches Wasser, das sich an einem warmen und trockenen Orte, z. B. im Zimmer, allmählich sogar auf 10—12 % vermindern kann. Nach unseren Untersuchungen[1]) enthält

abgefallenes, lufttrockenes	Buchenlaub	zwischen	12	u. 16 %	Wasser,
„ „	Eichenlaub	„	12	u. 13 „	„
abgefallene, lufttrockene	Fichtennadeln	„	11	u. 14 „	„
„ „	Weisstannennadeln	„	12	u. 14 „	„
„ „	Kiefernnadeln	„	11	u. 14 „	„

Die Schnelligkeit, mit der abgepflückte frische Blätter der Pflanzen unter gleichen äussern Verhältnissen an der Luft austrocknen, ist aber verschieden und hängt von ihrem Verdunstungsvermögen, d. h. von ihrer Fähigkeit ab, in einer bestimmten Zeit mehr oder weniger Feuchtigkeit an ihre Umgebung abzugeben. Um diese Verschiedenheit der Ausdünstung kennen zu lernen, legten Schübler und Neuffer eine bestimmte Menge Blätter im frischen Zustande bei einer mittleren Sommertemperatur von 17—18° R. in ein geschlossenes schattiges Zimmer und bestimmten die Grösse ihrer Verdunstung je nach 24 Stunden. Hieraus berechneten sie die Verdunstungsgrösse für je 100 Theile des in der Pflanze enthaltenen Wassers und gelangten zu folgenden Resultaten:

(Siehe Tabelle S. 9.)

Die Wiesengräser und die Blätter der Laubhölzer (Rothbuche, Eiche, Birke) geben das in ihnen enthaltene Wasser viel schneller an die Luft ab und trocknen rascher aus, als die Blätter der Nadelhölzer; am geringsten ist die Verdunstung bei den Cactus- und Sedum-Arten. Je geringer aber die Verdunstungsgrösse einer Pflanze ist, desto mehr Wasser kann sich in ihrem Körper ansammeln und desto geringere Ansprüche macht sie an die Bodenfeuchtigkeit. Dadurch erklärt sich, warum die Cactus- und Sedum-Arten im Stande sind, auch auf den trockensten Standorten, auf Felsen, Mauern, in warmen Klimaten bei oft lange mangelndem Regen weit länger auszudauern, als dieses bei krautartigen Gewächsen der Fall ist.

b. Wassergehalt des Holzes.

Vertheilung des Wassers in den Baumstämmen.

Frisch gefälltes (sog. grünes) Holz enthält bekanntlich eine bedeutende Menge Feuchtigkeit, doch finden sich bei den einzelnen Hölzern grosse Verschieden-

[1]) Ebermayer, die gesammte Lehre der Waldstreu etc. Berlin, J. Springer, 1876.

Namen der Pflanzen	In 24 Stunden verdunsteten von 100 Theilen	
	des in den Blättern enthaltenen Wassers	des Gewichtes der Blätter
Wiesengräser.		
Festuca elatior . .	85.8	60.0
Avena elatior . .	80.7	63·0
Alopecurus prat. .	77.0	57.0
Poa pratensis . .	70.2	53.0
Holzarten.		
Fagus sylvatica . .	83.3	46.0
Pyrus comm. . .	81.5	43.5
Betula alba . . .	70.8	43.8
Querc. peduncul. .	68.7	44.7
Larix europ. . .	53.9	31.0
Pyrus Malus . .	51.0	30.7
Sambucus nigra .	36.6	28.6
Plat. occident. . .	36.0	22.9
Aescul. Hippocast. .	34.6	22.2
Sorb. aucup. . .	32.8	18.7
Juglans regia . .	24.6	17.0
Abies excelsa . .	13.1	17.8
Kräuter und Sträucher.		
Mentha piperita .	73.5	50.0
Cucumis sativus .	62.3	51.9
Rosa centif. . . .	61.6	37.9
Helianthus annuus .	49.8	38.9
Euphorbia Cypar. .	30.7	22.6
Humulus Lupulus .	27.9	19.0
Vitis vinifera . .	24.9	18.7
Sedum album . .	10.9	10.4
Cactus Opuntia . .	7.0	7.7

heiten. Selbst bei einer und derselben Holzart variirt der Wassergehalt innerhalb gewisser Grenzen nach Alter, Standortsbeschaffenheit, Witterung, Jahreszeit und anderen bereits oben erwähnten äusseren Verhältnissen.

Stets ist der Holzkörper wasserärmer als die Blätter, doch ist die Vertheilung des Wassers im Stamme sehr ungleich. Das junge, bildungsfähige zarte Zellgewebe zwischen Bast und Holz, das Cambium, aus welchem alljährlich neue Schichten des Holzes und der Rinde gebildet werden, enthält im Frühjahr zur Saftzeit so viel Wasser, dass die Rinde vom Holzkörper sich leicht trennen lässt (Schälen der jungen Eichen, Entrinden von Fichtenstammholz). Später nimmt zwar der Saftgehalt ab, aber immerhin bleibt dieser Theil des Holzkörpers am saftreichsten, dann folgen die jüngeren Holzringe (der Splint), und den wasserärmsten Theil des Stammes bildet das älteste, bereits abgestorbene Holz im Innern des Baumes, das sog. Kernholz. Selbst in vertikaler Richtung ist das Wasser im Holzstamme nicht gleichmässig vertheilt: stets ist der Wassergehalt im oberen jüngeren Stammtheile beträchtlich grösser als im unteren, älteren Stammtheile. Ebenso enthält das Holz junger Bäume mehr Wasser als das älterer Bäume, und schnell gewachsenes Holz im lichteren Stande ist wasserreicher als langsam gewachsenes im gedrängten Stande.

Die wichtigsten bis jetzt durchgeführten Untersuchungen über den Wassergehalt des Holzes.

Da der Wassergehalt des frisch gefällten oder grünen Holzes nicht nur wissenschaftliches Interesse hat, sondern auch für den Techniker von grosser Bedeutung ist, so wurden schon mehrfache Untersuchungen darüber angestellt. Die ältesten und ersten Bestimmungen über den Saftgehalt der Stämme machte Duhamel in den Jahren 1732—1733, dann 1737 und 1738. Er liess in jedem Monat auf demselben Standort möglichst gleichalterige Stämme (Eichen) fällen, fertigte daraus Holzstücke von gleichen Dimensionen und ermittelte das Gewicht derselben im grünen Zustande. Je saftreicher das Holz war, desto schwerer mussten die gleichgeformten Holzstücke sein.

Das wichtigste Ergebniss, zu welchem Duhamel auf diese Weise gelangte, war, dass nicht der Sommer, sondern der Winter die saftreichste Zeit der Bäume sei; er fand, dass dasGewicht des frischen Eichenholzes in den Monaten December und Januar am grössten, im Juni und Juli am geringsten ist.

Die Untersuchungsmethode, welche Duhamel anwandte, war aber schon desshalb sehr mangelhaft, weil die Bearbeitung des Holzes nach dem Fällen so viel Zeit erforderte, dass namentlich im Sommer bei höherer Temperatur ein Theil des Wassers durch Verdunstung verloren ging.

Im Jahre 1829 berechnete Prof. Schübler in Tübingen den Wassergehalt unserer häufig vorkommenden Holzarten aus den von Georg Hartig im Grossen angestellten Versuchen über das Gewicht derselben im frisch gefällten grünen und ausgetrockneten Zustande.[1])

Diese von Schübler veröffentlichten Zahlen[2]) über den Wassergehalt der Hölzer werden in der Regel noch heute in der Technik benutzt und finden sich in den meisten technischen Handbüchern, obgleich sie durchgehends mindestens um 10—12 % zu gering sind, weil Schübler den Wassergehalt nicht durch künstliches Austrocknen bestimmte, sondern ihn aus der Gewichtsdifferenz des Holzes im grünen und lufttrockenen Zustande berechnete. Da aber lufttrockenes Holz selbst im günstigsten Falle noch 10 % hygroskopisches Wasser enthält, so müssen die nachfolgenden Schübler'schen Zahlen um diesen Procentsatz erhöht werden, wenn sie annähernd den gesammten Wassergehalt des Holzes ausdrücken sollen.

Nach Schübler's Berechnung sind in 100 Theilen frisch gefällten Holzes an Wasser enthalten:

---

[1]) Georg Hartig, physikalische Versuche über das Verhältniss der Brennbarkeit der meisten deutschen Waldhölzer. Herborn, 1804.

[2]) G. Schübler, Grundsätze der Agricultur-Chemie, Leipzig 1830, 2. Thl. S. 218; Erdmann's Journal für technische Chemie, 1830, 7. Bd. S. 35--46.

I. Harte Laubhölzer (mit einem mittleren spec. Lufttrockengewicht von 0.86—0.64 und einem mittleren spec. Grüngewicht von 1.10 bis 0.92).

Hainbuche, Carpin. bet. . .	18.6	Esche, Frax. excels. . . .	28.7
Rothbuche, Fag. sylv. . . .	39.7	Ulme, Ulm. camp.	44.5
Traubeneiche, Qu. sessilifl. .	34.7	Birke, Bet. alb	30.8
Stieleiche, Qu. pedunc. . .	35.4	Gesammtdurchschnitt	32.4
Bergahorn, Ac. pseudoplatan.	27.0		

II. Weiche Laubhölzer (mit einem mittl. spec. Lufttrockengewicht von 0.57—0.45 und einem mittl. spec. Grüngewicht von 0.90 bis 0.70).

Linde, Tilia europ.	47.1	Ital. Pappel, Pop. ital. . .	48.2
Erle, Aln. glutinosus . . .	41.6	Schwarzpappel, Pop. nigra .	51.8
Saalweide, Sal. Caprea . .	26.0	Rosskastanie, Aesc. Hipp. .	38.2
Aspe, Popul. trem.	43.7	Gesammtdurchschnitt	42.4

III. Nadelhölzer.

Weisstanne, Abies pect. . .	37.1	Fichte, Abies excelsa . . .	45.2
Kiefer, Pin. sylv.	39.7	Lärche, Lar. europ. . . .	48.6
		Gesammtdurchschnitt	42.7

Der Wassergehalt wechselt demnach bei diesen Holzarten zwischen 18.6 bis 51.8 % und beträgt im Mittel 37 %; mit Zurechnung von 10 % hygrokcopischem Wasser ergibt sich ein mittlerer Wassergehalt von 47 %.

Theodor Hartig veröffentlichte in den Jahren 1858, 1861 und 1863 in der Botanischen Zeitung von Mohl, dann 1871 nnd 1876 in der Forst- und Jagdzeitung zahlreiche Untersuchungen über den Wassergehalt junger (25—40jähriger) Bäume desselben Standorts, aus welchen ich der besseren Uebersicht wegen nachstehende Durchschnittszahlen für die einzelnen Jahreszeiten berechnete.

Leider ist auch die von Th. Hartig angewandte Untersuchungsmethode in mehrfacher Beziehung mangelhaft und es sind daher auch diese Resultate nicht zuverlässig. Fürs Erste hat er den Wassergehalt nicht durch Trocknen bei 100 oder 112° C. ermittelt, sondern ihn aus der Gewichtsdifferenz frischer und lufttrockner, gleich grosser Bohrcylinder berechnet, die er bei der neueren Versuchsreihe aus demselben Baume zu verschiedenen Tageszeiten in Brusthöhe mit dem Pressler'schen Zuwachsbohrer entnommen hat. Sowohl das Instrument als die Holzcylinderchen erwärmen sich aber beim Einbohren stark, was auf den Wassergehalt der dünnen Probestücke nicht ohne Einfluss bleiben kann; abgesehen davon wird durch den beim Bohren ausgeübten Druck aus dem weichen Splintholz jedenfalls ein Theil des Wassers ausgepresst. Ferner hat Hartig nicht Splint- und Kernholz getrennt untersucht, sondern Bohrcylinder er-

halten, welche etwa zu $^2/_3$ aus Splintholz und zu $^1/_3$ aus Kernholz bestanden.

Je nach Verschiedenheit der Hölzer sollen nach Hartig die gut lufttrockenen Bohrcylinder noch 6—10, vorherrschend 7 % Wasser enthalten haben. Bei meinen Durchschnittsberechnungen nahm ich einen mittleren Wassergehalt von 8 % an, der den Hartig'schen Zahlen zuaddirt wurde. Auf diese Weise erhielt ich folgende Durchschnittszahlen.

Mittlerer Wassergehalt junger Hölzer in den verschiedenen Jahreszeiten (berechnet aus den Th. Hartigschen Untersuchungen).

Namen der Holzarten	Durchschnittlicher Wassergehalt in %				
	Frühjahr	Sommer	Herbst	Winter	Jahresdurchschn.
I. Harte Laubhölzer.					
Hainbuche (Carp. betul.)	31	39	37	41	43
Rothbuche (Fag. sylv.)	47	41	38	43	42
Stieleiche (Qu. pedunc.)	39	43	42	42	41
Bergahorn (Ac. Pseudopl.)	45	37	38	43	41
Massholder (Acer camp.)	48	46	36	37	47
Spitzahorn (Acer platanoid.)	43	43	37	49	43
Hasel (Coryl. Avellana)	45	42	40	49	44
Esche (Frax. excels.)	35	35	33	36	35
Ulme (Ulm. camp.)	44	41	45	43	43
Birke (Bet. alb.)	61	47	40	50	49
Akazie (Rob. Pseudoac.)	35	36	34	39	36
Durchschnitt von 11 harten Laubhölzern	44	41	38	45	42

Namen der Holzarten	Durchschnittlicher Wassergehalt in %				
	Frühjahr	Sommer	Herbst	Winter	Jahresdurchschn.
II. Weiche Laubhölzer					
Linde (Tilia parvifol.)	54	50	44	55	51
Erle (Aln. glutin.)	53	44	48	58	51
Weide (Salix Caprea)	44	51	44	49	48
Aspe (Pop. trem.)	51	45	41	56	48
Silberpappel (Pop. alb.)	61	50	44	54	52
Schwarzpappel (Pop. nig.)	58	47	44	63	53
Rosskastanie (Aesc. Hypocast.)	55	51	44	53	51
Durchschnitt von 7 weichen Laubhölzern	52	48	44	55	52
III. Nadelhölzer.					
Kiefer (Pin. sylv.)	56	63	56	62	59
Fichte (Abies excel.)	51	58	50	66	56
Weisstanne (Abies pect.)	55	58	52	64	57
Lärche (Larix europ.)	44	48	44	53	47
Weymouthskiefer (Pin. Strob.)	65	70	59	68	65
Durchschnitt von 5 Nadelhölzern	54	59	52	62	57

Neuerdings hat Forstrath Nördlinger in Hohenheim Untersuchungen über den Saftgehalt junger Hölzer von Monat zu Monat angestellt, die er theils 4 Jahre, theils 2 Jahre an 6 Stämmchen derselben Holzart fortgesetzt hat.[1]) An jedem Vollmondstag wurden an den jungen Stämmchen zur Mittagszeit oder auch Abends etwa 20 cm über dem Boden handlange Trümmer herausgesägt, sogleich nach Hause gebracht, einzelne geschält

[1]) Centralblatt für das gesammte Forstwesen, 1879, 8. u. 9. Heft, S. 409 ff.

und sowohl im frischen Zustande gewogen als später, nachdem der Holzkörper in Scheitchen aufgespalten, durch jahrelange Aufbewahrung (im Winter im geheizten Lokale) sich bei wiederholtem Wägen als vollkommen lufttrocken erwies. Die an den Beobachtungstagen herrschende oder denselben vorhergegangene Witterung wurde ebenfalls notirt.

Leider hat auch Nördlinger den Wassergehalt nicht durch künstliches Trocknen bestimmt, sondern ihn ebenfalls nur aus der Gewichtsdifferenz des grünen und lufttrockenen Holzes procentisch berechnet. Es sind daher auch diesen Zahlen etwa noch 10 % zuzurechnen, um den gesammten Wassergehalt zu erhalten.

Mittlerer Saftgehalt junger Bäume in den einzelnen Monaten
(berechnet aus dem Durchschnitte sämmtlicher Beobachtungsjahre in Procenten).

Holzart	Januar	Februar	März	April	Mai	Juni	Juli	August	September	October	November	December	Jahresmittel	Bemerkungen
Junge Buchen ohne Rinde (25jährig) . .	37.1	37.4	37.3	39.5	**40.5**	40.0	36.5	36.2	35.3	**35.2**	36.0	38.2	37.4	Mittel aus 4 Jahren.
Hael ohne Rinde (8—11jährig) . .	43.2	43.5	**45.6**	44.7	41.5	39.7	38.2	36.9	36.0	**35.3**	39.0	41.4	40.4	
Weis er e mit Rinde (2—4jährig. Wurzelausschläge)	48.5	49.9	**53.5**	52.1	50.1	52.9	52.8	51.8	46.0	43.9	**43.6**	45.6	49.2	An einem Bache, worin fast d. ganze Jahr Wasser fliesst
Gipfel mit Rinde . .	49.9	51.3	51.9	56.7	64.3	**68.2**	67.2	63.8	54.8	49.2	**48.0**	48.8	56.1	
Esche (4jähr. Stockausschläge) Stock-Holz	27.8	26.8	27.2	27.2	28.3	30.5	**34.2**	30.1	**25.5**	26.0	26.9	26.5	28.1	• Durchschnitt aus 2 Beobachtungsjahren.
Esche (4jähr. Stockausschläge) Rinde	41.4	40.3	**38.0**	42.0	48.7	52.0	**54.3**	48.7	47.1	43.2	43.6	42.6	45.1	
Eichen (4jähr. Stockausschläge) Holz	35.4	35.0	34.1	33.4	36.6	37.7	**38.8**	34.0	33.7	34.7	36.0	**32.4**	35.1	
Eichen (4jähr. Stockausschläge) Rinde	42.6	41.3	41.1	41.9	45.1	48.7	**53.8**	52.8	49.5	42.8	43.2	**40.8**	45.3	
Fichten (15jähr. Pflanzung) Holz	58.3	58.6	58.2	57.9	58.6	**61.4**	61.3	60.1	58.3	**57.4**	58.0	60.1	59.0	
Fichten (15jähr. Pflanzung) Rinde	55.1	55.6	54.6	48.6	**48.0**	50.7	58.3	57.6	**58.2**	52.8	52.7	57.0	54.0	
Weymouthskiefer (15jähr.) Holz	64.1	**66.7**	63.4	64.1	64.4	63.6	62.0	63.9	64.5	**60.2**	63.4	63.4	63.6	
Weymouthskiefer (15jähr.) Rinde	60.0	59.5	58.0	**51.5**	54.9	56.3	**61.4**	59.6	60.2	58.0	56.5	61.4	58.1	
Tanne (18jähr.) Holz	52.6	**52.0**	52.1	53.9	51.5	53.8	52.7	53.0	**54.8**	54.0	53.6	54.4	53.2	
Tanne (18jähr.) Rinde	41.9	43.0	38.8	**37.3**	39.8	40.5	42.9	43.0	**43.5**	41.8	39.8	42.0	41.2	

Aus dieser Tabelle kann leicht das Saftmaximum und das Saftminimum des Holzes und der Rinde erschon werden.

Untersuchungen über den Wassergehalt verschiedener Holzsortimente.

Gelegentlich seiner Untersuchungen über den Festgehalt und das Gewicht des Holzes und der Rinde hat Prof. Fr. v. Baur Gewichtsbestimmungen der wichtigsten Holzsorten im grünen und lufttrockenen Zustande ausgeführt.[1])

Die Holzstücke wurden je nach ihrer Stärke in Scheit-, Knüppel- und Reisholz sortirt und unmittelbar nach der Fällung (im Jahre 1873) das Gewicht und Volumen derselben bestimmt. Durchschnittlich 14 Stücke von jeder Holzart kamen dann in ein trockenes hölzernes Häuschen, wo sie 4 Jahre lang (bis zum März 1877) aufbewahrt wurden, um sie vollkommen lufttrocken zu machen. Hierauf wurde Volumen und Gewicht derselben nochmals genau bestimmt, woraus sich der Wasserverlust und die Volumverminderung (Schwindungsgrösse) der Hölzer beim Trocknen an der Luft ergab.

Eine Anzahl dieser lufttrockenen Holzstücke liess ich mir geben, um durch längeres Trocknen bei 100° C. das absolute Trockengewicht derselben zu bestimmen. Es ergab sich, dass diese vollkommen lufttrockenen Hölzer fast durchgehends noch zwischen 11 und 12 % Wasser enthielten.

Nun konnte der gesammte Wassergehalt genannter Holzarten im frischen Zustande leicht berechnet werden. Die Resultate sind in nachstehender Tabelle enthalten.

Wassergehalt verschied. Holzsortimente im frischen Zustande.

Holzart	Alter des Holzes Jahre	Fällungszeit	Scheitholz, äusseres, jüngeres Holz mit Rinde	Scheitholz, inneres, älteres Herzholz ohne Rinde	Knüppelholz	Reisholz
I. Harte Laubhölzer.						
Hainbuche	87	Januar	—	—	45	45
Rothbuche	90	„	46	36	45	46
Stieleiche (Qu. peduncul.) .	30—40	December	47	44	47	—
„ „ .	200	Januar	42	43	46	44
Massholder (Feldahorn) .	51	„	—	—	45	—
Spitzahorn	49	„	48	39	—	—
Esche	64	„	32	—	—	—
Birke	90	„	46	—	—	47
Akazie	8	„	—	—	34	—
Elsbeere (Sorbus torminalis)	69	„	—	—	45	—
Vogelbeere	53	„	47	—	—	—
Wilder Apfelbaum . . .	20	„	—	—	53	—
Wilder Birnbaum . . .	35	„	—	—	53	—
Gesammt-Durchschnitt . .			44	40	46	46

[1]) Baur, Untersuchungen über den Festgehalt und das Gewicht des Schichtholzes und der Rinde. Augsburg, Schmid'sche Verlagshandlung (A. Manz), 1879.

Holzart	Alter des Holzes Jahre	Fällungszeit	Scheitholz, äusseres, jüngeres Holz mit Rinde	Scheitholz, inneres, älteres Herzholz ohne Rinde	Knüppelholz	Reisholz
II. Weiche Laubhölzer.						
Linde	30	Januar	—	—	—	62
Schwarzerle	65	„	57	50	53	67
Sahlweide	20—30	„	—	—	—	52
Aspe	30—35	December	53	47	56	57
Canadische Pappel	7	Januar	—	—	53	—
Rosskastanie	12	„	—	—	56	—
Faulbaum (Pulverholz)	30	„	—	—	—	51
Gesammt-Durchschnitt			55	49	54	58
III. Nadelhölzer.						
Gem. Kiefer	30—35	Novbr.	62	60	—	—
„ „	67	März	58	43	58	59
Schwarzkiefer	29	Januar	—	—	60	—
Fichte	20—50	Novbr.	69	64	60	64
„	60—80	„	57	22	52	60
„	80—100	„	59	25	53	64
„	40—60	Juli	50	—	53	52
„	61—80	„	47	22	50	—
Weisstanne	28	Januar	—	—	64	—
Lärche	30	„	—	—	50	—
Weymouthskiefer	15	„	—	—	78	—
Gesammt-Durchschnitt			57	40	58	60

Vertheilung des Wassers im Stamme und in der Rinde. Aus nachstehenden analytischen Daten, die im Tharander chemischen Laboratorium erhalten wurden, ist die Vertheilung des Wassers im Stamme und in der Rinde, dann der Einfluss zu ersehen, welchen das schnellere oder langsamere Wachsthum oder der freie und gedrängte Stand der Bäume auf den Wassergehalt des Holzes hat.

Wassergehalt der verschiedenen Stamm- und Rindentheile[1])

(in Procenten).

Jahreszeiten	Buchenholzstamm (57 Jahre)			Buchenrinde (57 Jahre)			Lärchenholzstamm (40 Jahre)			Lärchenrinde (40 Jahre)			Holz einer 50jähr. schnell gewachsenen Fichte im freien Stande[2])			Holz einer 46jähr. langsam gewachs. Fichte im gedrängten Stande		
	Unten	Mitte	Oben	Unten	Mitte	Oben	Unten	Mitte	Oben	Unten	Mitte	Oben	Unten	Mitte	Oben	Unten	Mitte	Oben
Frühjahr (März bis Mai)	37.0	40.7	43.5	43.7	42.8	47.0	43.2	45.0	48.4	37.3	51.9	53.8	49.6	51.1	61.9	30.9	37.8	45.6
Sommer (Juni bis August) . . .	37.4	43.7	47.1	42.1	44.1	48.3	37.9	39.0	46.0	38.4	49.2	41.6	50.0	56.6	59.7	30.0	35.8	43.2
Herbst (September bis November) .	40.3	43.5	45.9	39.0	40.1	40.1	38.9	43.5	52.9	36.0	41.5	47.6	45.9	56.0	59.6	28.7	36.1	48.5
Winter (December bis Febr.) . .	42.1	47.4	45.6	40.5	41.5	39.3	39.5	45.7	50.0	36.4	45.1	51.6	51.1	59.2	57.1	30.7	38.8	42.7
Wassergehalt i. Mittel d. ganzen Jahres[3])	**39**	**44**	**46**	**40**	**42**	**44**	**39**	**43**	**49**	**37**	**47**	**51**	**49.1**	**55.7**	**59.6**	**30.1**	**37.1**	**45.0**
	43			42			44			45			54.8			37.4		

[1]) Tharander Jahrbuch 1864, S. 297.

[2]) Tharander Jahrbuch 1854, 10. Bd. S. 302.

[3]) Das jährliche Mittel ist nicht aus den Jahreszeiten, sondern aus den monatlichen Ergebnissen berechnet.

Berechnet man aus den verschiedenen Stamm- und Rindentheilen den mittleren procent. Wassergehalt, so erhält man folgende Zusammenstellung über die Vertheilung und Menge des Wassers im Stamme und in der Rinde in den verschiedenen Jahreszeiten.

Jahreszeiten	Buchenholz (57jähr.)	Buchenrinde (57jähr.)	Lärchenholz 40jähr.	Lärchenrinde (40jähr.)	Schnell gewachsenes 50jähr. Fichtenholz	Langsam gewachs. 46jähr. Fichtenholz
Frühjahr	40.4	44.8	45.5	47.7	54.2	38.1
Sommer	42.7	44.8	41.0	43.0	55.4	36.3
Herbst	43.2	39.7	45.1	41.7	53.8	37.8
Winter	45.0	40.4	45.1	44.4	55.8	37.4
Jahresmittel	42.8	42.4	44.2	44.2	54.8	37.4

Sowohl im Holze wie in der Rinde nimmt der Wassergehalt vom untern Stammende nach oben zu; die Differenz zwischen Stammgipfel und unterem Stammende beträgt:

Jahreszeiten	bei Buchenholz %	bei Buchenrinde %	bei Lärchenholz. %	bei Lärchenrinde %	bei schnell gewachs. Fichtenholz %	bei langsam gewachs. Fichtenholz %
im Frühjahr	6.5	4.2	5.2	16.5	12.3	14.7
„ Sommer	9.7	6.2	9.1	3.2	9.7	13.2
„ Herbst	5.6	1.1	14.0	10.6	13.7	19.8
„ Winter	3.5	—1.2	10.5	15.2	6.0	12.0

Langsam gewachsenes Fichtenholz, das durchgehends viel wasserreicher ist als schnell gewachsenes, enthält im oberen Stammgipfel durchschnittlich 15 % mehr Wasser als im Stammende. Viel gleichmässiger ist das Wasser in den Buchen vertheilt, bei welchen sowohl im Holze wie in der Rinde der Unterschied zwischen oberem und unterem Ende kleiner ist, als bei der Lärche und der Fichte.

Das Verhältniss zwischen Wassergehalt der Rinde und des Holzes ist nicht nur bei verschiedenen Holzarten verschieden, sondern wechselt auch in den einzelnen Jahreszeiten. So ist z. B. das Holz der Rothbuche im Frühjahr und Sommer wasserärmer, im Herbst und Winter dagegen wasserreicher als die Rinde; dieselbe Erscheinung findet sich bei der Lärche. Buchenholz ist am wasserreichsten im Winter (45 %), am wasserärmsten im Frühjahr

und Sommer, während die Buchenrinde im Frühjahr und Sommer das meiste (44.8 %) und im Herbst und Winter das wenigste Wasser (39—40 %) enthält. Lärchenholz zeigte sich am wasserreichsten im Winter und Frühjahr (45.5 %), am wasserärmsten im Sommer (41 %); die Lärchenrinde ist am saftreichsten im Frühling (47.7 %), am saftärmsten im Herbst (41.4 %); schnell gewachsenes Fichtenholz enthielt im Winter 55.8 %, im Herbst dagegen nur 53.8 % Wasser u. s. w.

Zu ähnlichen Ergebnissen über die Vertheilung des Wassers in den verschiedenen Theilen der Bäume gelangte N. Gelzenow,[1]) der 11—36-jährige Kiefern, Spitzahorne (Acer platanoides), Birken und Aspen (Pop. tremula) untersuchte. Sowohl im Stamm, als in den Aesten und in der Rinde nahm auch bei diesen Holzgewächsen der Wassergehalt vom Grunde gegen den Gipfel zu, doch war der Gipfel immer etwas trockener als die darunterliegende, und die Basis etwas feuchter als die darüberliegende Partie.

Das Holz der Föhre war wasserreicher als die Rinde, während sich das Holz des Ahorns umgekehrt verhielt, wie folgende Mittelwerthe zeigen:

	Holz	Rinde
Pin. sylvestris . . .	61.0	57.1 % Wasser
Acer platanoides . .	40.2	55.0 „ „

Am wasserreichsten zeigte sich unter den untersuchten Bäumen das Holz der Föhre. Es enthielt

im Winter bis zu 64.5,
im Frühjahr und Herbst 62.3 bis 63.3,
im Sommer hingegen nur 59.5 % Wasser.

Das Ahornholz besass den grössten Wassergehalt (44.4 %) im Frühling, den geringsten (37.1 %) im Winter. Aehnlich verhielt es sich mit der Birke, bei der jedoch der Wassergehalt im Winter etwas grösser war als im Frühjahr und Sommer. Im Monat Mai stieg bei diesem Baume die Wassermenge bis auf 71.8 %.

Die Zunahme des Wassergehaltes von unten nach oben ist ein ganz allgemeines Naturgesetz, denn auch an krautartigen Gewächsen nimmt die Wassermenge vom Grunde bis zum Gipfel zu.

Die Saftzunahme im Holze vom Winter bis zu den ersten Frühlingsmonaten, zur Zeit wo die Bäume in Saft treten, geht aus Untersuchungen hervor, welche Schübler und Neuffer[2]) an 5 Holzsorten anstellten. Sie gelangten zu folgenden Resultaten:

---

[1]) Botanischer Jahresbericht, 4. Jahrg. (1876), S. 708.

[2]) Erdmann's Journal für techn. Chemie, 1830, 7. Bd., S. 36.

Holzarten	Wassergehalt in Procenten am 27. Jan.	Wassergehalt in Procenten am 2. April	Zunahme des Wassergehaltes	Bemerkungen
Fichte	52.7	61.0	8.3	Der Wassergehalt wurde wieder aus der Gewichtsdifferenz des grünen und lufttrockenen Holzes ermittelt. Man darf daher ebenfalls mindestens 10 % zurechnen, um den gesammten Wassergehalt zu bekommen.
Haselnuss	40.9	49.2	8.3	
Rosskastanie . . .	40.2	47.1	6.9	
Bergahorn . . .	33.6	40.3	6.7	
Esche	28.8	38.6	9.8	
Mittel	39.2	47.2	8.0	

Tägliche Schwankungen des Wassergehaltes im Splintholze der Bäume.

Th. Hartig hat in den äusseren Holzschichten (im Splinte) mancher Bäume eine bedeutende Schwankung des Wassergehaltes im Laufe des Tages beobachtet. Nach seinen Untersuchungen ist der Wassergehalt in den frühen Morgenstunden am grössten, von da ab vermindert er sich bis in die Nachmittagsstunden und steigt dann wieder bis zum andern Morgen. Die Differenz zwischen Maximal- und Minimalgehalt soll je nach Holzart 3 bis über 30 % betragen.[1]) Die Ursache dieser regelmässigen Zu- und Abnahme des Wassers im äusseren Holzkörper ist ohne Zweifel in der mit steigender Sonnenhöhe vermehrten Transpiration der Blätter zu suchen. Sobald in den Vormittagsstunden die Transpiration zunimmt, vermindert sich der Wassergehalt und erreicht sein Minimum zur Zeit der höchsten Tageswärme; mit abnehmender Verdunstung in den Nachmittagsstunden nimmt der Wassergehalt wieder zu und steigt bis zum Sonnenaufgang am anderen Morgen. Um die Grösse dieser täglichen Schwankungen genauer kennen zu lernen, müssen aber noch anderweitige Beobachtungen gemacht werden.

Lufttrockenes Holz.

Grünes Holz ist immer schwerer als trockenes, weil bei ihm nicht nur die Zellwände mit Wasser getränkt, sondern auch ein Theil der Zellen mit Wasser erfüllt sind, während beim trockenen Holze die Zellen Luft, und ihre Wände weniger Wasser enthalten. Lässt man frisch gefälltes Holz spalten oder zu Brettern schneiden und mehrere (4—6) Jahre an einem trockenen luftigen Orte liegen, so vermindert sich die Feuchtigkeit durch Verdunstung anfangs sehr schnell, später viel langsamer, bis endlich ein Zeitpunkt eintritt, wo es durch längeres Liegen an der Luft nichts mehr an Gewicht verliert, sondern sich

[1]) Forst- und Jagdzeitung, 1871, S. 125.

mit dem Wassergehalte der Luft ins Gleichgewicht gesetzt hat und je nach dem herrschenden Feuchtigkeitsgrade derselben bald schwerer bald leichter wird. Aber auch dieses „vollkommen lufttrockene Holz", welches zu Möbeln verarbeitet wird, besitzt immer noch einen Wassergehalt von 12 bis 15 %; unter 10 % sinkt derselbe selbst bei alten Möbeln (Tischen, Stühlen etc.), die im geheizten Zimmer stehen, selten.

Holz, das nur etwa ein Jahr lang der Luft ausgesetzt war, ist noch nicht vollkommen lufttrocken, denn es enthält noch 20—25 % Feuchtigkeit. In dem Zustande, in welchem man es gewöhnlich als Brennmaterial anwendet, besitzt es wenigstens noch 25—33 % Wasser. Es ist von wesentlichem Vortheil, das Brennholz so trocken als möglich werden zu lassen, weil das Wasser viel Wärme verbraucht, um in Dampf verwandelt zu werden.

Bauholz für Geländer, Barrièren, Brücken besitzt erst nach 4—6-jährigem Liegen jenen Grad der Trockenheit, der nothwendig ist, wenn dasselbe durch einen Oelfarben- oder Holztheeranstrich eine schützende Decke erhalten soll. Geschieht der Anstrich früher, etwa bald nach der Fällung, so wird durch diese umhüllende Decke die Verdunstung der Feuchtigkeit verhindert und desto rascher tritt die Zersetzung des Holzes ein. Ein blosser Oelanstrich (mit Leinölfirniss) verhindert das allmähliche Austrocknen des Holzes auf keine Weise.

Luftzug und Wärme befördern das Trocknen, Windstille, feuchte Luft und Kälte verzögern dasselbe.

Dichte harte Holzarten trocknen unter gleichen Umständen langsamer als weiche lockere, ganze Stämme langsamer als geschnittenes und gespaltenes Holz. Ein Theil des Wassers wird vom Holze so hartnäckig zurückgehalten, dass man vollkommen trockenes, d. h. wasserfreies Holz nur durch längeres künstliches Erwärmen bei 100° C. erhalten kann; legt man es nachher an die Luft, so zieht es wieder 10—12 % Feuchtigkeit an und geht in den lufttrockenen Zustand über.

Durch den Verlust von Wasser tritt beim Trocknen des Holzes eine Raumverminderung, das sog. Schwinden ein, welches, wenn es nicht in allen Theilen gleichförmig erfolgt, das Werfen und Verziehen des Holzes verursacht. Nach Baur's Beobachtungen beträgt die Schwindungsgrösse (Volumverminderung) beim Uebergang des Holzes vom grünen in den lufttrockenen Zustand je nach Holzart

bei Scheitholz, im äusseren Rindenstück zwischen 9 u. 11, beim Holz junger Bäume bis zu 13 %,

„ „ im inneren Herzstück 5—8, beim Holz junger Bäume bis zu 12 %,

bei Knüppelholz 10—12 %, bei jungem Holz bis zu 16 %.

An feuchter Luft oder an einem nassen Orte zieht lufttrockenes Holz noch mehr Wasser an und dehnt sich aus (das Quellen des Holzes).

c. Wassergehalt der Rinde der Bäume.

Bei jungen Laubbäumen (Eschen, Eichen, Ahorn) ist die Rinde das ganze Jahr hindurch beträchtlich wasserreicher als das Holz, während bei jungen Nadelhölzern (Fichten, Kiefern, Tannen, Weymouthskiefern) die Menge des Rindensaftes im Durchschnitt unter der des Holzes steht (S. 13). Bei älteren Bäumen, z. B. bei der Rothbuche und Lärche, zeigte sich die Rinde im Frühjahr und Sommer etwas wasserreicher als das Holz, im Herbst und Winter dagegen trat das umgekehrte Verhältniss ein (S. 17). Es scheint somit der Feuchtigkeitsgehalt des Holzes und der Rinde in einem gewissen Verhältnisse zu einander zu stehen. Im Jahresmittel ist bei älteren Bäumen der Wassergehalt der Rinde und des Holzes nicht wesentlich verschieden.

Die jüngeren inneren Rindenschichten sind natürlich wasserreicher als die äussere Borke; ebenso ist die Rinde junger Bäume saftreicher als die der älteren Stämme. Aehnlich wie beim Holze nimmt auch in der Rinde der Wassergehalt von unten nach oben zu (S. 16).

Tägliche Schwankungen des Wassergehaltes in den Rinden unserer Bäume.

Prof. G. Kraus in Halle hat in jüngster Zeit (1877 u. 1878) viele Wasserbestimmungen an Astrinden vorgenommen und gefunden, dass der Wassergehalt derselben bei Tag und Nacht nicht gleich ist, sondern nach Tageszeit wechselt.[1]) Das Saftmaximum tritt gegen Sonnenaufgang ein, von da an macht sich eine allmähliche Abnahme des Wassergehaltes bemerkbar, die bis gegen Sonnenuntergang dauert, wo das tägliche Minimum eintritt. Dann erfolgt wieder ein langsames Ansteigen bis in die frühen Morgenstunden. Während der Nacht sind somit die Rinden wasserreicher als am Tage. Mit diesem grösseren Wasserreichthum der Rinde ist eine Verkürzung, eine stärkere Spannung, zugleich aber auch eine radiale Schwellung, d. h. ein Dickerwerden derselben und damit eine Verdickung des Stammes während der Nacht verbunden. Alle angeführten Erscheinungen an der Rinde lassen sich künstlich hervorrufen, wenn man abgeschnittene Aeste auf einige Centimeter entrindet und mit diesem Ende in Wasser stellt. Das Holz saugt bald Wasser auf und damit nimmt auch der Wassergehalt in der Rinde zu — ein Beweis, dass das die nächtliche Schwellung der Rinde hervorrufende

[1]) Festschrift zur Feier des hundertjährigen Bestehens der naturforschenden Gesellschaft in Halle a./S., 1879, S. 230; botanische Zeitung, 1877, No. 37; Naturforscher, 1877, No. 47.

Wasser aus dem Holze stammt. In der That hat Th. Hartig nachgewiesen, dass das Splintholz Nachts wasserreicher ist als am Tage (S. 19).

Die Ursache der am Tage eintretenden Verminderung des Wassergehaltes der Rinde ist wahrscheinlich in der am Tage gesteigerten Transpiration zu suchen.

Dem wechselnden Wassergehalte der Rinde entsprechend muss auch der Durchmesser der Baumstämme und der Aeste mit den Tageszeiten sich ändern. Genaue Dickenmessungen an lebenden jungen Baumstämmchen und Aesten haben wirklich ergeben, dass der Durchmesser derselben vom frühen Morgen bis Nachmittags fällt, um dann gegen Abend wieder zu steigen und Nachts das Maximum zu erreichen. Diese Dimensionsänderungen finden in allen Jahreszeiten statt, sowohl bei Laub- als Nadelbäumen, bei ersteren im belaubten und unbelaubten Zustande. [1])

Werden im Winter Aeste aus dem Freien in's warme Zimmer gebracht, so wird durch Einwirkung der höheren Temperatur Wasser aus dem Holze in die Rinde getrieben, wodurch ein Anschwellen derselben und in Folge dessen auch eine Zunahme des Durchmessers der Aeste eintritt.

Dieselbe Erscheinung wird hervorgerufen, wenn der Holzkörper wärmer ist als die Rinde, was in der Regel Nachts der Fall ist. Es geht dann Wasser aus dem Holze in die Rinde über und dieses bewirkt die oben erwähnte Zunahme des Durchmessers der Bäume und Aeste während der Nacht.

d. Wassergehalt der Aeste und Zweige.

Die Aeste und die Zweige der Bäume sind saftreicher als das Stammholz und enthalten um so mehr Wasser, je geringer ihr Durchmesser ist. In dicken Aesten schwankt der Wassergehalt im Allgemeinen zwischen 55 und 62 %, dünne Zweige sind häufig eben so wasserreich als die Blätter, und in den jungen Trieben steigt im Mai der Wassergehalt zuweilen bis auf 80 und 90 %.

In allen Zweigen nimmt der Wassergehalt von der Basis gegen den Gipfel hin zu, doch ist der Gipfel etwas trockener als die darunter liegende Partie. G. Kraus hat nachgewiesen, dass der procentische Wassergehalt in wachsenden Sprossen der Laubhölzer und Sträucher nicht gleich

[1]) Das Instrument, dessen sich Kraus zur Feststellung genauer Maasse bedient hat, ist eine aus Messing gefertigte Kluppe, die Mechaniker R. Kleemann in Halle a./S. verfertigt. Der Maassstab ist auf 100 Millimeter und halbe Millimeter getheilt. Mit diesem Instrumente ist es möglich, Baumstämmchen oder Aeste bis zu 1 dem Durchmesser genau zu messen. Es wurden glattrindige Bäumchen ausgewählt, gewöhnlich in Brusthöhe die zu messenden Stellen durch Bleistiftmarken bezeichnet und die Messungen zu verschiedenen Tageszeiten vorgenommen.

bleibt. Er steigt von den jüngsten Internodien in den älter werdenden continuirlich bis zu einem Maximum, um dann allmählich wieder zu sinken. Die Steigerung des Wassergehaltes findet so lange statt, als die Theile wachsen; erst mit dem Aufhören des Längenwachsthums nimmt der relative Wassergehalt ab und die Trockensubstanz zu. Der Gang des Wassergehaltes in Rinde und Mark ist der gleiche wie für das ganze Internodium.

In rechtwinklig emporgekrümmten Stengeln und Trieben ist an der Krümmungsstelle der Wassergehalt auf der Unterseite (convexen) grösser als auf der Oberseite (concaven); ebenso ist an gekrümmten Theilen die unterseitige Rinde wasserreicher als die oberseitige, die untere Markhälfte wasserreicher als die obere. In horizontal gelegenen Aesten enthält die untere Hälfte mehr Wasser als die obere.

Die wichtigsten Untersuchungs-Ergebnisse über die Menge und Vertheilung des Wassers in den Bäumen.

Aus den mitgetheilten Untersuchungen lassen sich bezüglich der Menge und Vertheilung des Wassers in unseren einheimischen Waldbäumen vorläufig folgende allgemeine Thatsachen ableiten:

1) Unter unseren einheimischen Waldbäumen sind die Nadelhölzer am wasserreichsten, dann folgen die specifisch leichten, sog. weichen Laubhölzer und zuletzt die specifisch schwereren, harten Laubhölzer. Im grossen Durchschnitt enthalten im frisch gefällten (grünen) Zustande

die Nadelhölzer 52—65 %,
die weichen Laubhölzer 45—55 %,
die harten Laubhölzer 38—45 % Wasser.

Am saftreichsten ist das Holz der jungen Weymouthskiefer, bei welcher der Wassergehalt bis auf 77 % steigen kann. Das Lärchenholz ist unter den Nadelhölzern am wasserärmsten (45—53 %).

Etwa die Hälfte des Gewichtes kommt beim Stammholz auf das in ihm enthaltene Wasser. Das innere, ältere Kernholz ist um mehrere Procente (5 — 15 %) wasserärmer als das äussere, jüngere Splintholz, und das Knüppelholz ist wieder beträchtlich saftreicher als das Scheitholz.

Sowohl im Holzkörper als in der Rinde nimmt der Wassergehalt vom unteren Stammende nach oben um mehrere Procente zu. Beim Holz der Laubbäume (Buchen) beträgt der Unterschied zwischen Stammende und Stammgipfel im Winter nur etwa 3—4 %, im Sommer dagegen über 9 %; bei Nadelhölzern (Lärchen- und Fichtenholz) fällt die grösste Differenz in den Herbst (14—19 %), die geringste (bei der Lärche) in das Frühjahr (5 %), beim Fichtenholz in den Winter (6 %).

2) Im gedrängten Stande langsam erwachsenes Holz ist beträchtlich wasserärmer als im freien Stande schnellgewachsenes; bei der Fichte beträgt der Unterschied durchschnittlich 17 %, im Sommer sogar 19 %. Man kann daraus schliessen, dass auch das langsam gewachsene Gebirgsholz wasserärmer sein muss als das Holz im Tieflande, was mit dem höheren spec. Gew. des grünen Gebirgsholzes im Einklang steht.

3) Bei den meisten Laubhölzern fällt das Saftminimum in den Sommer oder Herbst, das Saftmaximum in den Winter und in das Frühjahr in die Zeit des Blutens vieler Holzarten.

In der Regel enthält das junge Splintholz im Winter und in den ersten Frühlingsmonaten, wenn die Bäume in den Saft treten und sich ihre Knospen zu entfalten anfangen, das meiste Wasser, dann vermindert sich die Wassermenge im Laufe des Sommers und Herbstes stufenweise, beginnt am Ende der Vegetationszeit nach dem Blattabfall wieder zu steigen und erreicht im Winter und Frühjahr vor dem Blattausbruch wieder sein Maximum. Selbst die Weisserle folgte der Regel der Saftabnahme im Herbst, obgleich ihr in unmittelbarer Nähe eines Baches reichliche Bodenfeuchtigkeit zu Gebote stand (Nördlinger). Es scheint somit der Feuchtigkeitszustand des Bodens keinen so namhaften Einfluss auf den Wassergehalt der Bäume zu haben, als man im Allgemeinen annimmt.

Ein allgemein giltiges Gesetz über die Zu- und Abnahme des Saftgehaltes im Laufe des Jahres konnte aber bis jetzt nicht gefunden werden, indem nicht nur die Nadelhölzer, sondern auch einzelne Laubhölzer von diesem allgemeinen Gang des Wassergehaltes mehr oder weniger abweichen. Ebenso fällt der grösste und geringste Saftgehalt der Bäume nicht alljährlich auf denselben Monat. In den Nadelhölzern ist die Saftschwankung geringer als in den Laubhölzern.

Die Thatsache, dass sich in den meisten Baumstämmen im Winter mehr Wasser ansammelt als im Sommer und Herbst, und dass das im Winter gefällte Holz durchschnittlich mehr Wasser enthält als das Sommerholz, erklärt sich dadurch, dass im Winter die Verdunstungsorgane der Bäume (die Blätter) entweder ganz fehlen oder doch mangelhaft functioniren, während die tief im Boden steckenden Wurzeln wegen der dort herrschenden Wärme immer noch Wasser aufnehmen. Je lebhafter die Transpiration der Blätter ist, desto mehr Wasser verliert der Baumstamm während der Vegetationszeit. Der grössere Wassergehalt der Nadelhölzer im Vergleich zu den Laubhölzern steht jedenfalls mit der geringeren Transpiration der Nadelhölzer im Zusammenhang.

4) Die Rinde junger Laubbäume ist das ganze Jahr hindurch wasserreicher als das Holz, während die jungen Nadelhölzer sich umgekehrt verhalten. Bei älteren Bäumen enthält die Rinde im Frühjahr und Sommer etwas mehr Wasser als das Holz, im Herbst und Winter scheint aber das umgekehrte Verhältniss einzutreten. Die inneren (jüngeren) Rindenschichten sind stets viel wasserreicher als die äussere Borke; ebenso ist die Rinde und das Holz bei jungen Bäumen saftreicher als bei alten. Je geringer der Durchmesser der Holzsortimente ist, desto mehr nimmt der Wassergehalt zu. Das Reisholz ist deshalb wasserreicher als das Knüppelholz und dieses enthält wieder mehr Wasser als das Scheitholz.

Aehnlich wie beim Holze nimmt auch in der Rinde der Wassergehalt von unten nach oben zu; bei den Nadelhölzern (Lärche) ist der Unterschied viel grösser (beträgt je nach Jahreszeit 3—16 %) als bei der Rinde der Laubhölzer (Rothbuche).

5) Im Splintholze des Stammes und in der Rinde der Bäume, insbesondere in der Rinde der Aeste, finden tägliche Schwankungen des Wassergehaltes statt. Vom Morgen bis in die ersten Nachmittagsstunden nimmt die Wassermenge mehr und mehr ab und steigt von da bis zum Abend und bis gegen Sonnenaufgang, wo sie ihr Maximum erreicht. Mit der Wasserzunahme der Rinde ist eine Schwellung derselben und damit eine Verdickung der Stämme und Aeste junger Bäume während der Nacht verbunden. Am Tage ist der Durchmesser derselben geringer als Nachts (S. 22).

6) Die Aeste und Zweige sind nach den Blättern die wasserreichsten Theile der Bäume; sie enthalten um so mehr Wasser, je geringer ihr Durchmesser ist. Wie im Stamm und in der Rinde nimmt auch in den Aesten und Zweigen der Saftgehalt vom Grunde gegen den Gipfel zu, doch ist letzterer etwas trockener als der darunter liegende Theil.

Die Krone mit den Blättern, Zweigen und Aesten bildet den wasserreichsten Theil des Baumes. Kennt man die gesammte Holzmasse und Blattmenge eines Hectar Waldes, so lässt sich aus dem mittleren Wassergehalt der einzelnen Theile die gesammte Wassermenge der stehenden Bäume annähernd berechnen. Durchschnittlich darf man mindestens 56—60 Gewichtsprocente des Waldes auf Rechnung von Wasser bringen, so dass nur 44—40 % Trockensubstanz (feste Masse) verbleiben. Noch grösser ist der Wassergehalt der meisten Ackergewächse, was aus nachstehenden Tabellen zu ersehen ist.

3. Wassergehalt der wichtigsten Culturpflanzen und Futterstoffe.[1])

Wassergehalt der wichtigsten Culturpflanzen u. Futterstoffe.

	Mittel %	Maximum %	Minimum %		Mittel %	Maximum %	Minimum %
a. Grünfutter.				c. Stroh.			
Wiesengras	78.35	80.83	76.88	Weizenstroh	13.55	17.52	10.88
Grünfutter (Wicken und Hafer)	84.44	—	—	Roggenstroh	13.00	15.85	10.79
Futter-Mais	85.0	87.19	81.14	Haferstroh	13.63	15.14	10.30
Rothklee, vor der Blüthe	80.25	86.09	77.27	Gerstenstroh	13.31	14.91	9.73
do. in angehend. „	80.25	—	—	Erbsenstroh	14.28	16.02	12.50
do. „ voller „	78.32	—	—	Bohnenstroh	17.82	21.70	14.47
Luzerne (Medicag. sativa), Beginn der Blüthe	78.27	—	—	Wickenstroh	13.40	14.30	12.50
Ende „ „	70.65	—	—	d. Wurzelgewächse.			
Esparsette (Onobrychis sativa), in der Blüthe	77.75	—	—	Kartoffeln	74.61	81.68	68.29
Erbsen, ganze Pflanze, grün	86.39	—	—	Runkelrübe	86.64	89.17	82.36
Buchweizen	85.86	—	—	Mohrrübe	84.73	87.80	80.54
Rübenblätter	88.59	90.06	86.80	Kohlrübe	88.41	91.00	87.00
Kartoffelkraut	85.00	—	—	e. Samen.			
Baumlaub	55.10	—	—	Weizen	13.16	14.60	11.82
b. Heusorten.				Roggen	14.94	18.30	12.70
				Hafer	12.52	15.67	7.66
				Gerste[2])	13.07	16.90	11.34
Wiesenheu	14.59	20.00	11.29	Mais	12.38	19.14	9.16
Grummet	13.92	15.60	12.35	Erbsen	13.92	16.64	11.01
Kleeheu	18.38	22.90	16.00	Bohnen	16.16	19.70	11.65
Luzerneheu	15.07	19.19	12.50	Eicheln (frisch)	50.68	56.00	41.47
Esparsette	14.26	—	—	Kastanien	48.75	—	—
Futterwicken	14.90	—	—				

4. Mittlerer Wassergehalt der wichtigsten Nahrungsmittel.

Ochsenfleisch, rein . . . 75.9[3]) Kalbfleisch 78.0

[1]) Dietrich und König, Zusammensetzung und Verdaulichkeit der Futterstoffe, Berlin, 1874, Verlag von Springer.

Man kann nachstehende Tabellen auch zur Berechnung der Trockensubstanz der betreffenden Pflanzen und Pflanzentheile benutzen; es ist nur der Wassergehalt von 100 Gewichtstheilen abzuziehen.

[2]) Gleich nach der Ernte beträgt der Wassergehalt der Getreidekörner öfter bis gegen 20 %.

[3]) 1 kg Fleisch enthält demnach nur 1/4 kg feste Stoffe oder Trockensubstanz, etwa 3/4 des Gewichtes ist Wasser. Durch die Mästung der Schlachtthiere vermindert sich aber der Wassergehalt des Fleisches sehr bedeutend, während der Fettgehalt zunimmt. Recht gutes fettes Mastochsenfleisch enthält nur gegen 50 % Wasser, ungemästetes, mageres Ochsenfleisch aber 72 - 75 %. Im mageren Fleische von nicht gemästeten Thieren kaufen wir also eine grössere Menge Wasser als im fetten Fleische von gemästeten Thieren; in

Hühnerei (Dotter u. Eiweiss)	73.9 [1]	Schwarzer Rettig	88.1
Kuhmilch	88.4 [2]	Zwiebeln	89.2
Magerer Käse	40.0	Spargel	92.0
Weizenmehl	12.6	Champignon	93.0
Roggenmehl	14.0	Morchel	91.0
Gerste, geschält	12.5	Trüffeln	77.0
Reis	13.5	Waldhimbeere	81.2
Hirse	14.0	Gartenhimbeere	87.9
Schwarzbrod (1 Tag alt)	46.3 [3]	Aepfel	84.7
Weissbrod (Semmel)	28.6	Birnen	80.0
Erbsen	14.3	Preisselbeeren	89.6
Weisse Bohnen	14.5	Andere Obstsorten	75—86
Linsen	14.5	Weisse Rüben	92.0
Frische Schneidebohnen	91.0	Blumenkohl	92.0
Weisskraut	90.0	Monatrettig	94.0
Kartoffeln	75.0	Gurken	94.2
Frischer Meerrettig	83.5	Melonen	95.0
Gelbe Rüben	85.0	Bier	89—91
Kohlrabi	87.0	Wein	87—90

---

gleichem Masse ist die Trockensubstanz des letzteren, folglich auch der Nährwerth grösser als der des mageren Fleisches. Nach den Petersen'schen Untersuchungen schwankt der Wassergehalt

bei frischem Rindfleisch zwischen 75.31 bis 78.20 %,
beim Schweinefleisch „ 71.93 „ 76.14 %
beim Hammelfleisch „ 76.22 „ 76.98 %
beim Kalbfleisch „ 77.85 „ 79.29 %

Das Kalbfleisch enthält somit die geringste, das Schweinefleisch die grösste Menge Trockensubstanz. Fleisch von 14tägigen Kälbern besitzt sogar einen Wassergehalt bis zu 88 %. Das Fleisch der Fische ist wasserreicher wie jenes unserer Schlachtthiere, sein Nährstoffgehalt also auch geringer. — Dass Wasser auch den Hauptbestandtheil des menschlichen Körpers und seiner einzelnen Theile bildet, ergibt sich daraus, dass

das Blut durchschnittlich 78 %,
das Gehirn „ 76 %,
die Muskeln „ 74 %,
die Knochen „ 33 %,
das Fettgewebe „ 10 %

und ein erwachsener Mensch durchschnittlich 56 % Wasser enthält.

[1]) Ein Hühnerei wiegt durchschnittlich 55—60 g; um ebensoviel Trockensubstanz zu erhalten als ein halbes Pfund (250 g) Fleisch enthält, müsste man demnach etwa 5 Eier geniessen.

[2]) Der Wassergehalt der normalen, unverfälschten Milch ist ziemlich veränderlich und wird von Race, Nahrung und sonstigen Verhältnissen des Viehes so stark beeinflusst, dass er von 85 bis 91 % variiren kann.

[3]) Gewöhnlich glaubt man, frisches Brot enthalte viel mehr Wasser, als altgebackenes, was aber in Wirklichkeit nicht der Fall ist, denn das Austrocknen des Brotes geht sehr langsam vor sich.

5. Quantitative Bestimmung des Wassers und der Trockensubstanz in Pflanzen und Pflanzentheilen.

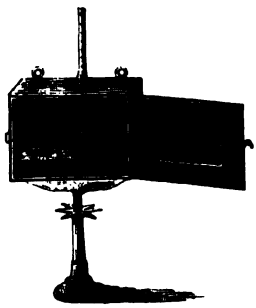
Selbst für den Praktiker ist es oft von grossem Werthe, den Wassergehalt und die Menge der festen Stoffe (Trockensubstanz) irgend einer Pflanze oder eines Pflanzentheiles, z. B. des Holzes, der Getreidekörner, des Heues u. s. w. bestimmen, oder die Gewichtszunahme der Pflanzen und der einzelnen Pflanzentheile bei ihrem Wachsthum durch Ermittelung des Trockensubstanzgehaltes feststellen zu können. Durch blosses Trocknen an der Luft gelingt dies nicht, weil das in der lufttrockenen Substanz enthaltene hygroskopische Wasser nur durch künstliches Erwärmen bei 100—120° sich entfernen lässt.

Der Chemiker hat zu diesen Wasserbestimmungen besondere Trockenapparate: das Wasserbad und das Luftbad.

Figur 1.

Das Wasserbad oder der Trockenkasten (Fig. 1) besteht aus einem Schrank mit doppelten Wänden von Kupferblech; der Zwischenraum wird beim Gebrauch mehr als zur Hälfte mit Regen- oder destillirtem Wasser angefüllt. Die zu trocknenden Substanzen bringt man möglichst zerkleinert auf einem Uhrschälchen in den inneren Raum der Kammer, schliesst die Thür, stellt den Apparat über Kohlenfeuer oder über eine Spiritus- oder Gasflamme und bringt das Wasser zum Sieden, d. h. auf 100° C.

Bei manchen Substanzen reicht aber eine Temperatur von 100° C. zur vollständigen Entfernung des Wassers nicht hin, diese müssen in einem Luftstrome bei 110—120° C. getrocknet werden. Hierzu bedient man sich eines Luftbades (Fig. 2). Dasselbe besteht aus einem Kasten von starkem Kupferblech, in dessen inneren Raum ein in einen Kork eingeklemmtes Thermometer ragt, und in welchem sich noch ein Gestell von Draht befindet, auf welches die Uhrgläser mit den zu trocknenden Substanzen gesetzt werden. Das Erhitzen geschieht mit einer Spiritus- oder Gasflamme. Ist die Temperatur bis zu dem beabsichtigten Grade gestiegen, so erhält man sie auf demselben durch Regulirung der Flamme. Durch einige Aufmerksamkeit gelingt es leicht, die Temperatur mit geringen Schwankungen constant zu erhalten.



Figur 2.

Will man nun die Menge des Wassers bestimmen, welche im Holz, in Blättern, Wurzeln, Früchten u. dergl. enthalten ist, so wird eine kleine Probe davon im frischen Zustande sofort gewogen, zerkleinert, auf Papier dünn ausgebreitet und vor Staub geschützt, im Sommer der gewöhnlichen Lufttemperatur, im Winter der warmen Zimmerluft so lange ausgesetzt, bis die Probe vollkommen lufttrocken erscheint. Von der möglichst zerkleinerten lufttrockenen Substanz werden ca. 2—5 g abgewogen, in ein Uhrglas oder in einen leichten Porcellantiegel gebracht und im Wasserbade mehrere Stunden lang einer Temperatur von 100° oder besser in einem Luftbade einer solchen von 110—120° C. ausgesetzt, bis bei wiederholtem Abwägen kein Gewichtsverlust mehr wahrgenommen wird.

Wenn das Uhrglas aus dem Trockenapparat genommen wird, muss es sofort mit einem zweiten gut schliessenden Uhrglase bedeckt und mit einem Klemmer geschlossen werden, damit der getrocknete Körper beim Abkühlen nicht wieder Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Ehe man die Uhrgläser mit der getrockneten Substanz auf die Wage stellt, lässt man sie am besten unter einer Glocke neben Schwefelsäure erkalten. Es ist selbstverständlich, dass die beiden Uhrgläser nebst dem Klemmer zuvor abtarirt werden müssen.

Die Gewichtsdifferenz zwischen der frischen und getrockneten Substanz kommt auf Rechnung des Wassers. Schliesslich wird der Gewichtsverlust auf 100 Gewichtstheile (Procente) berechnet. Der Rückstand bildet die Trockensubstanz.

Zweiter Abschnitt.

Die organischen oder verbrennlichen Bestandtheile der Pflanzen.

1. Allgemeine Betrachtungen über die Produktion organischer Pflanzenstoffe.

Nächst Wasser besteht der Pflanzenkörper weitaus zum grössten Theil aus verbrennlichen oder organischen Stoffen. Erhitzt man völlig ausgetrocknetes Holz, Blätter, Stroh und andere Pflanzentheile bei ungehindertem Luftzutritt, so entzünden sie sich und verbrennen bis nichts anderes als eine kleine Menge weisser oder grauer Mineralstoffe (Asche) zurückgeblieben ist, welche auch bei noch so lange fortgesetzter Einwirkung der Wärme nicht weiter verändert werden. Der Theil des Holzes, der Blätter, des Strohs etc., welcher verbrannte, d. h. in Gase (Kohlensäure, Wasserdampf, Stickstoff, Ammoniak) verwandelt wurde, bestand aus den verschiedenen organischen Stoffen, welche den Pflanzenkörper oder Pflanzentheil zusammensetzten. Es ist ein charakteristisches Merkmal aller organischen Verbindungen, dass sie beim Erhitzen an der Luft verbrennen.

Diese organischen Stoffe bilden den werthvollsten Theil des Pflanzenkörpers, und die Hauptthätigkeit des Forst- und Landwirths muss darauf gerichtet sein, im Walde, auf Wiesen und Feldern möglichst viel verbrennliche Pflanzenstoffe in Gestalt von Holz, von Körnern, Stroh, Rüben etc. zu erzeugen.

Die grünen, höher organisirten Pflanzen oder vielmehr die chlorophyllhaltigen Zellen der Blätter, bilden die geheimnissvolle Werkstatt, gleichsam das chemische Laboratorium, in welchem unter Einwirkung von Licht und Wärme aus gewissen Bestandtheilen der Luft (Kohlensäure, Ammoniak, salpetersauren Salzen) und aus Wasser unter Mitwirkung weniger unorganischer Salze des Bodens, die zahlreichen und mannigfaltigen organischen Verbindungen erzeugt werden, die wir als Bestand-

theile ihres Körpers antreffen und die sie zum Bestehen, Wachsen und zur Fortpflanzung nöthig haben.

Der Pflanzenzüchter muss daher bemüht sein, die Bedingungen kennen zu lernen, unter welchen auf einer bestimmten Bodenfläche möglichst viel verbrennliche Pflanzenstoffe mit dem geringsten Kostenaufwand hervorgebracht werden. Sobald diese Bedingungen erfüllt werden, übernimmt das Sonnenlicht die Arbeit und erzeugt in den chlorophyllhaltigen Zellen der Blätter unter Abscheidung von Sauerstoffgas (durch Reductionsprocesse) die ersten organischen Stoffe (Stärkmehl, in einzelnen Fällen Zucker etc.), aus welchen dann in jeder beliebigen lebenden Zelle, gleichgiltig ob sie Chlorophyll enthält oder nicht, unter Vermittlung des Protoplasmas durch weitere chemische Umsetzungen (Metamorphosen) auch ohne Mitwirkung von Licht die anderen verbrennlichen Pflanzenstoffe und auch jene Verbindung hervorgehen, welche zur Zellbildung und Zellvermehrung, mit anderen Worten zur Volumvergrösserung oder zum Wachsthum der Pflanzen nothwendig sind. Diese Umsetzungen finden am Tage wie in der Nacht statt und sind begleitet nicht von einer Aufnahme von Kohlensäure und Ausstossung von Sauerstoff, sondern von einer Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Kohlensäure. Sie beruhen theils auf Oxydationsvorgängen, theils auf Spaltungen, welche durch die Gegenwart gewisser Stoffe hervorgebracht werden, die man Fermente nennt. Unter Mitwirkung des Protoplasmas und einer genügenden Wärmemenge werden durch diese chemischen Vorgänge im Innern des Pflanzenkörpers nicht nur aus zusammengesetzteren Körpern einfachere, sondern nicht selten auch aus einfacheren Verbindungen zusammengesetztere, wie z. B. Eiweissstoffe gebildet. Alle diese Metamorphosen haben ihr Ende erreicht, sobald die Zelle ihr Protoplasma verloren hat, oder sobald nicht die hinreichende Menge von Wärme vorhanden ist.

Bei dieser chemischen Umwandlung eines organischen Pflanzenstoffes in einen anderen entstehen in der Regel nicht gleich die Endprodukte, sondern es werden zuerst Verbindungen gebildet, welche als intermediäre, als Uebergangsglieder zu betrachten sind. Leider kennt man weder die Zwischenglieder, welche die aufgenommenen unorganischen Nährstoffe der Pflanzen bei ihrem Uebergang in organische Pflanzenstoffe bilden, noch die Verbindungen, welche aus den ersten organischen Produkten bei ihrem Uebergang in andere organische Pflanzenbestandtheile erzeugt werden, noch gar nicht oder nicht mit genügender Sicherheit. Soviel ist aber gewiss, dass der ganze ungeheure Vorrath an organischen Verbindungen, welcher im Körper aller grünen Pflanzen aufgespeichert ist, direkt oder indirekt aus unorganischen Nährstoffen stammt, die theils aus der Luft, theils aus dem Boden in die Pflanze gelangen.

Je grösser die Produktion organischer Stoffe ist, desto mehr muss die Pflanze an Gewicht und Volumen zunehmen, desto üppiger ist das Wachsthum und desto reichlicher werden die Ernten.[1]) Es ist aber der Produktion organischer Pflanzenmasse auf einer gegebenen Bodenfläche insofern eine Grenze gesetzt, als zu derselben eine gewisse Menge Licht (direktes Sonnenlicht oder Tageslicht) und Wärme nothwendig ist — Kräfte, die wir nicht nach Belieben vermehren können.

Da dem thierischen Organismus die Fähigkeit abgeht, gleich der Pflanze organische Verbindungen aus anorganischen zu bilden, so müssen die Menschen und Thiere die Stoffe zum Aufbau ihres Körpers aus dem Pflanzenreich beziehen, und der Ackerbau hat die Aufgabe, das Material für die Ernährung der Menschen und Thiere zu liefern. Es ist nach obigen Darlegungen klar, dass die organischen Stoffe, welche wir im Fleisch, in den Eiern, der Butter, dem Käse u. s. w. zu uns nehmen, in letzter Instanz ihr Dasein der Thätigkeit der chlorophyllhaltigen Zellen der Pflanzen verdanken, welche ihrerseits wieder die Stoffe zur Bildung derselben aus Luft, Wasser und Boden beziehen. Die gesammte Thierwelt ist mithin bezüglich ihrer Ernährung von der Pflanzenwelt abhängig.

Noch vor etwas mehr als 50 Jahren glaubte man allgemein, dass zur Erzeugung organischer Stoffe in lebenden Wesen eine besondere Kraft (Lebenskraft) nothwendig sei, die sich in der unorganischen Natur nicht geltend mache. Die weitere Entwickelung der Chemie zeigte aber bald, dass diese Ansicht falsch war, denn schon im Jahre 1828 gelang es Professor Wochler in Göttingen, eine im thierischen Organismus erzeugte organische Verbindung, den Harnstoff, auf synthetischem Wege künstlich darzustellen. Durch diese wichtige Entdeckung war zum ersten Male der Beweis geliefert, dass die Bildung der im lebenden Organismus enthaltenen organischen Stoffe ganz nach denselben Gesetzen erfolgt, als die Erzeugung der leblosen mineralischen Körper.

Seit dieser kurzen Zeit sind so zahlreiche andere Substanzen, welche im Organismus durch die Funktion der lebenden Zelle erzeugt werden und als Bestandtheile der Pflanzen- oder Thierkörper auftreten, zum Theil direkt aus rein unorganischen Materialien, zum Theil

---

[1]) Die Gewichtszunahme einer wachsenden Pflanze oder eines Pflanzentheils wird herbeigeführt durch Assimilation, d. h. durch Neubildung organischer Stoffe in den Blättern, die Volum- oder Massenzunahme erfolgt durch Vermehrung und Vergrösserung der Zellen. Der erste Vorgang, die Neubildung von fester Substanz, kann nur während des Tages erfolgen, so lange Licht einwirkt; die Processe der Umwandlung aus vorhandenem Reservematerial, das sich durch Assimilation am Tage gebildet hat, und die damit in Verbindung stehende Zellenvermehrung oder Grössenzunahme der Pflanzen findet dagegen vorzugsweise während der Nacht statt, kann aber auch am Tage geschehen.

aus anderen einfacheren organischen Verbindungen durch Synthese künstlich dargestellt worden, dass es keinem Zweifel unterliegt, dass alle im Organismus der Pflanzen und Thiere gebildeten organischen Stoffe in nicht zu ferner Zukunft künstlich erzeugt werden können. Wir werden verschiedene Produkte des Pflanzenreiches kennen lernen, welche jetzt durch Synthese in Laboratorien oder Fabriken künstlich dargestellt werden, oft sogar zu billigeren Preisen, als sie uns der Landwirth liefern kann. So z. B. wird Krapproth (Alizarin), der werthvolle Farbstoff der Krappwurzel, gegenwärtig aus dem im Steinkohlentheer enthaltenen Anthracen in solchen Massen fabricirt, dass der Krappanbau in Elsass und Frankreich immer mehr verdrängt wird. Ebenso ist man im Stande, den Zucker der Trauben und anderer Obstsorten, dann verschiedene wohlriechende (ätherische) Oele, mehrere Pflanzensäuren, den aromatischen Stoff der Vanille (Vanillin) u. a. künstlich hervorzubringen. In neuerer Zeit ist es sogar Baeyer gelungen, den ächtesten aller blauen Farbstoffe, das Indigoblau auf synthetischem Wege darzustellen.

Aber wenn auch in ferner Zukunft die Bestandtheile der Zellen, die Bestandtheile des Fleisches, des Gemüses u. s. w. künstlich bereitet werden können, so berechtigen uns diese grossen Errungenschaften chemischer Forschung noch keineswegs zu der Hoffnung, dass es je gelingen werde, eine Zelle, eine Muskel, einen Nerv, ein Blatt, Holz oder irgend ein anderes organisches Gebilde künstlich herzustellen, weil wir es hier nicht bloss mit organischen, sondern mit organisirten Substanzen zu thun haben, die eine bestimmte regelmässige Gestalt haben und Produkte des uns noch gänzlich unbekannten Lebensprocesses sind. Bis jetzt wissen wir nur, dass alle Lebensvorgänge und Lebensfunktionen im Organismus ihren Sitz in dem eiweisshaltigen, feinkörnigen, zähflüssigen, meist glashellen Protoplasma haben, und dass die Vorgänge der Zellbildung im Thier- und Pflanzenreiche in den wichtigsten Punkten übereinstimmen.[1]) Ueber die Kräfte aber, die innerhalb des Protoplasma thätig sind, also über die Vorgänge des Lebens selbst, können wir zur Zeit nicht einmal Vermuthungen aussprechen. Ob wir je einen tieferen Einblick in die

[1]) Die Versuche über sog. künstliche Zellenbildung von Ascherson und von M. Traube lehren bis jetzt nur, dass Colloidkörper (amorphe leimähnliche Substanzen) Neigung haben, in heterogenen Medien sich in Kugelform abzusondern und Membranen auf ihrer Oberfläche abzuscheiden. Ascherson zeigte zuerst, dass, wenn man Eiweiss mit Oel schüttelt, eine verdichtete Eiweissschicht, also eine Art künstlicher Zellmembran um jeden Oeltropfen entsteht. M. Traube hat künstliche Zellen gebildet, indem er Leimtropfen in verdünnte Gerbsäurelösung fallen liess, worauf sich der Tropfen mit einer Niederschlagsmembran umgab. Werden solche Zellen in eine Salzlösung gebracht, welche durch die Membran diffundirt, so nehmen sie an Volumen zu (Archiv für Anat. u. Physiol. 1867).

letzten unveränderlichen Ursachen des Lebens gewinnen werden, ist sehr zweifelhaft.

2. Quantitative Bestimmung der verbrennlichen Stoffe in Pflanzen und Pflanzentheilen.

Um zu ermitteln, wie viel organische Stoffe in einer Pflanze oder in irgend einem Pflanzentheil enthalten sind, wird die zerkleinerte Substanz durch mehrstündiges Erwärmen in einem Trockenapparat vollkommen wasserfrei gemacht, dann eine bestimmte Menge der Trockensubstanz abgewogen, dieselbe in einer Platinschaale (oder in einem Porcellantiegel) bei möglichst vollkommenem Luftzutritt zuerst schwach, dann allmählich stärker erhitzt und der Aschenrückstand so lange geglüht, bis keine Kohlentheilchen mehr vorhanden und alle organischen Stoffe vollständig verbrannt sind. Durch Wiegen des Aschenrückstandes erfährt man die Gesammtmenge der Mineralstoffe; was am ursprünglichen Gewichte fehlt, kommt auf Rechnung der organischen (verbrannten) Stoffe. Auf diese Weise lässt sich nicht nur die Menge der organischen, sondern auch der mineralischen Pflanzenbestandtheile leicht quantitativ feststellen.

3. Mittlerer Gehalt des Holzes und der Blätter an organischen Stoffen.

Durch derartige Untersuchungen hat man gefunden, dass die Trockensubstanz der Pflanzen weitaus zum grössten Theil aus organischen (verbrennlichen) Stoffen besteht und dass die Mineralstoffe nur einen verhältnissmässig geringen Procentsatz ausmachen. Im Holze und in den Blättern der Bäume sind durchschnittlich enthalten:

	Organische Stoffe %	Mineralstoffe (Asche) %	Trockensubstanz %	Wasser %
Im lufttrockenen Holze . . .	85 - 87	0.4—0.8	88—85	12—15
In lufttrockenen Blättern der Laubbäume	80—82	4—6	86	14
In lufttrockenen Blättern der Nadelbäume	82—84	2—4	86	14

Um die Gewichtszu nahme der Trockensubstanz (der organischen und mineralischen Stoffe) und die Abnahme des Wassergehaltes in den Blättern während ihrer Entwickelung zu erkennen, mögen folgende Beispiele dienen:

100 Gewichtstheile frischer Blätter einer 20—30jähr. Rothbuche im botanischen Garten in München enthielten nach Zöller im Jahre 1861:

	Mai			Juli	October
	a.	b.	c.[1])		
Organische Stoffe . .	28.90	20.86	20.29	40.78	38.85
Mineralstoffe . . .	1.39	1.18	1.24	3.35	4.38
Wasser	69.71	77.96	78.47	55.87	56.77
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

100 Thle. frischer Buchenblätter desselben Baumes aus dem Jahre 1863 enthielten nach Rissmüller:

im	Mai	Juni	Juli	August	Septbr.	Octbr.
Organische Stoffe . . .	22.25	38.12	40.39	46.18	43.20	36.01
Mineralstoffe	1.10	2.09	3.25	4.56	4.22	4.36
Trockensubstanz . . .	23.35	40.21	43.64	50.74	47.42	40.37
Wasser	76.65	59.79	56.36	49.26	52.58	49.63

100 Thle. frischer Blätter einer 20jähr. im Schatten grösserer Bäume stehenden Buche im Hohenheimer botanischen Garten enthielten nach Dr. Dulk:

im	Mai	Juni	Juli	August	Septbr.	Octbr.	Novbr.
Organische Stoffe . . .	19.79	32.99	34.28	35.60	34.29	34.97	31.48
Mineralstoffe	0.97	1.33	1.72	2.06	2.03	2.18	2.15
Trockensubstanz . . .	20.76	34.32	36.00	37.66	36.32	37.15	33.63
Wasser	79.24	65.68	64.00	62.34	63.68	62.85	66.37

100 Thle. verschiedenalteriger Nadeln einer 17jährigen Kiefer im Hohenheimer Revier enthielten nach Dr. Dulk:

	Kiefernadeln im Juli von 3 Aesten				Kiefernadeln im October von 4 Aesten	
	1jähr.	2jähr.	3jähr.	4jähr.	1jähr.	2jähr.
Organische Stoffe . . .	28.69	47.58	47.52	48.33	36.13	39.51
Mineralstoffe	0.58	0.77	0.87	0.98	0.88	0.93
Trockensubstanz . . .	29.27	48.35	48.39	49.31	37.01	40.44
Wasser	70.73	51.65	51.61	50.69	62.99	59.56

[1]) Die kleinsten Blätter a hatten eben die Knospen verlassen, die Blätter c waren völlig ausgewachsen und 4 Tage älter als die Blätter a. Die Blätter b waren hinsichtlich ihrer Entwicklung zwischen a und c.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass die jungen Blätter im Frühjahr nach der Knospenentfaltung im Mai sehr arm an organischen Stoffen sind, dagegen aber sehr viel Wasser enthalten; erst wenn sie ihre volle Ausbildung erlangt und ihre normale Grösse erreicht haben, nimmt der Gehalt an organischen Substanzen zu. Die Juniblätter enthalten fast noch einmal so viel organische Stoffe als die Maiblätter. Vom Juni an bis gegen das Ende der Vegetationsperiode bleibt die Menge der verbrennlichen Stoffe nämlich constant, dagegen erleiden die Blätter im Herbst nach eingetretener Verminderung ihrer Assimilationsthätigkeit in den Monaten September, October, November einen bedeutenden Gewichtsverlust, indem vor dem Blattfall gewisse organische Bestandtheile (Eiweissstoffe, Stärkemehl) fast vollständig in die Zweige, Aeste und in den Stamm der Bäume zurücktreten, um als Reservenahrung für die nächste Vegetationsperiode abgelagert zu werden. Mit den Eiweissstoffen und dem Stärkemehl geht auch zugleich der grösste Theil der vorhandenen Phosphate und Kalisalze in die überwinternden Organe des Baumes (Zweige etc.) zurück, wovon später ausführlicher gesprochen werden wird.

Auch in den landwirthschaftlichen Culturpflanzen findet mit fortschreitendem Wachsthum und Alter im Allgemeinen eine Trockengewichtszunahme und eine Verminderung des Wassergehaltes statt, was aus nachstehenden Untersuchungen zu ersehen ist.

Trockensubstanzgehalt einiger Culturgewächse in verschiedenen Perioden ihres Wachsthums in Procenten).

Namen der Pflanzen		5. Juni	19. Juni	10. Juli	24. Juli	7. Aug.	28. Aug.	4. Sept.
Rothklee[1]		13.61	14.41	15.11	19.02	21.20	20.20	19.94
Kartoffeln[2]	Kraut	9.60	7.24	10.69	12.29	13.43	17.30	—
	junge Knollen	—	—	12.70	19.13	21.04	23.25	—
Mais[3]		14.86	11.31	10.96	15.01	17.92	23.02	22.58
Zuckerrüben[4]	Wurzel	—	12.7	10.8	12.0	13.5	13.3	11.9
	Blatt und Stiel	—	6.8	7.8	9.6	10.4	8.7	7.7

[1]) Versuchs-Station Kuschen (Wildt), Landw. Jahrb. 5. Bd., S. 657.
[2]) Derselbe.
[3]) Derselbe.
[4]) Versuchs-Station Insterburg (W. Hoffmeister).

Auf Veranlassung des preuss. landw. Ministeriums werden schon seit 1875 an einer Anzahl preuss. landw. Versuchs-Stationen Trockensubstanzbestimmungen an mehreren landw. Nutzpflanzen in verschiedenen Stadien ihrer Entwickelung angestellt. Die Resultate finden sich in den Landw. Jahrbüchern von Nathusius u. H. Thiel.

In Poppelsdorf wurden im Jahre 1876 Trockengewichtsbestimmungen mit 2 Maissorten zu verschiedenen Zeiten ihrer Entwickelung vorgenommen, welche folgendes Resultat ergaben:

Maissorten	Trockensubstanzgehalt der frischen Pflanzen in Procenten							
	14. Juni	21. Juni	28. Juni	12. Juli	19. Juli	2. Aug.	9. Aug.	23. Aug.
Hühner-Mais . . .	12.78	11.64	10.93	13.20	11.44	12.95	17.02	22.79
Früher badisch. Mais	11.71	10.42	10.62	9.28	9.50	12.10	14.43	17.14

E. Wein hat die Trockensubstanzzunahme der gelben Lupine in 4 Lebensperioden (vor der Blüthe, Beginn der Blüthe, Schotenansatz, Reife) bestimmt und gefunden, dass bis zur Reife die Gesammtmenge der organischen Stoffe sich sehr vermehrte, dass dagegen die Mineralstoffe mit dem Alter der Pflanzen sich etwas verminderten. Die meiste organische Substanz erzeugt die Lupinenpflanze während der Blüthezeit. [1])

In nassen, regnerischen Jahren und auf feuchtem Boden sind alle Pflanzen reicher an Wasser und ärmer an Trockensubstanz, als in trockenen Jahren und auf trockenem Boden. Der wechselnde Feuchtigkeitsgrad des Bodens mag auch zumeist die Ursache sein, warum der Gehalt an Trockensubstanz, wie aus obigen Tabellen zu ersehen ist, in den verschiedenen Lebensperioden Schwankungen unterworfen ist.

4. Mittlerer Gehalt verschiedener Culturpflanzen an organischen und mineralischen Stoffen oder an Trockensubstanz.

Pflanzen	Organische Stoffe %	Mineralstoffe (Asche) %	Trockensubstanz %	Wasser %
I. Grünfutter.				
Wiesengras	22.9	2.1	25.0	75.0
Weidegras	18.0	2.0	20.0	80.0
Mittel verschiedener Süssgräser .	27.9	2.1	30.0	70.0
Futterroggen	22.4	1.6	24.0	76.0
Futterhafer	17.6	1.4	19.0	81.0

[1]) Landw. Versuchs-St., 26. Bd. (1880), S. 192.

Pflanzen	Organische Stoffe %	Mineralstoffe (Asche) %	Trockensubstanz %	Wasser %
Futterwicken	16.4	1.6	18.0	82.0
Wickhafer	14.6	1.4	16.0	84.0
Grünmais	15.8	1.3	17.1	82.9
Rothklee vor der Blüthe	15.5	1.5	17.0	83.0
Rothklee in voller Blüthe	18.3	1.3	19.6	80.4
Luzerne, jung	17.3	1.7	19.0	81.0
Luzerne, Anfang und Blüthe	24.0	2.0	26.0	74.0
Esparsette	20.3	1.2	21.5	78.5
Futterkohl	12.7	1.6	14.3	85.7
Lupinen	14.3	0.7	15.0	85.0
Buchweizen	13.6	1.4	15.0	85.0
Runkelrübenblätter	8.9	1.8	10.7	89.3
Weisskraut	9.8	1.2	11.0	89.0
Kartoffelkraut (October)	19.0	3.0	22.0	78.0
Futterlaub, frisch (Juli)	41.2	3.8	45.0	55.0
II. Heu.				
Wiesenheu	79.5	6.2	85.7	14.3
Kleeheu	77.5	6.0	83.5	16.5
Heu von Luzerne	77.8	6.2	84.0	16.0
Heu von Esparsette	79.3	5.8	85.1	14.9
Baumlaub, lufttrocken	84.1	5.8	89.9	10.1
III. Stroh.				
Weizenstroh	81.1	4.6	85.7	14.3
Roggenstroh	81.6	4.1	85.7	14.3
Stroh von Wintergerste	80.2	5.5	85.7	14.3
Stroh von Sommergerste	81.6	4.1	85.7	14.3
Haferstroh	81.7	4.0	85.7	14.3
Erbsenstroh	79.5	4.5	84.0	16.0
Ackerbohnenstroh	79.4	4.6	84.0	16.0
Lupinenstroh	79.9	4.1	84.0	16.0
Wickenstroh	79.5	4.5	84.0	16.0
IV. Wurzelgewächse und Knollen.				
Kartoffeln	24.1	0.9	25.0	75.0
Topinambur	18.6	1.0	19.6	80.4
Zuckerrübe	17.8	0.7	18.5	81.5
Mohrrübe	14.1	0.9	15.0	85.0
Futterrunkel	11.2	0.8	12.0	88.0
Stoppelrübe	7.8	0.7	8.5	91.5

Pflanzen	Organische Stoffe %	Mineralstoffe (Asche) %	Trockensubstanz %	Wasser %
V. Körner und Früchte.				
Weizen	83.9	1.7	85.6	14.4
Dinkel (Spelz)	81.5	3.7	85.2	14.8
Roggen	83.9	1.8	85.7	14.3
Gerste	83.5	2.2	85.7	14.3
Mais	84.1	1.5	85.6	14.4
Erbsen	83.3	2.4	85.7	14.3
Ackerbohnen	82.4	3.1	85.5	14.5
Wicken	83.0	2.7	85.7	14.3
Linsen	82.5	3.0	85.5	14.5
Eicheln, frisch	43.7	1.0	44.7	55.3
Eicheln, geschält und getrocknet	81.0	2.0	83.0	17.0
Kastanien, frisch	49.2	1.6	50.8	49.2
Aepfel und Birnen	16.5	0.4	16.9	83.1
Kürbis	9.9	1.0	10.9	89.1

5. Gesammtmenge der auf Feldern und in Wäldern pro Hectar alljährlich producirten Trockensubstanz.

Kennt man den Ertrag der Ackergewächse pro Hectar, so lässt sich mittelst obiger Tabelle leicht berechnen, wie viel organische und mineralische Stoffe (Trockensubstanz) die Feldfrüchte alljährlich erzeugen.

Die Kartoffeln z. B. enthalten bei einer mittleren Ernte von 15 bis 18 000 kg pro Hectar 3750—3900 kg Trockensubstanz; rechnet man dazu noch 1500—2000 kg Kartoffelkraut mit 330—440 kg Trockensubstanz, so beträgt die gesammte Menge der auf einem Kartoffelfelde alljährlich erzeugten Trockensubstanz 4080—4340 kg.

Ein Kleefeld erzeugt bei einem mittleren Ertrag von 5000 kg Kleeheu pro Hectar alljährlich etwa 4200 kg Trockensubstanz, ein Weizenfeld bei mittlerer Ernte

1799 kg Trockensubstanz in Körnern,
2698 „ „ im Stroh,

Sa. 4497 kg,

ein Haferfeld bei mittlerer Ernte

1715	kg	Trockensubstanz	in Körnern,
2531	„	„	im Stroh,
Sa. 4246	kg.		

Berechnet man in gleicher Weise die Trockensubstanz der übrigen Culturgewächse pro Hectar, so gelangt man zu dem interessanten Resultate, dass die Menge derselben in den verschiedenen Jahrgängen bedeutend variiren kann, dass aber in demselben Jahrgange auf demselben Boden die Erträge an Trockensubstanz ziemlich gleich bleiben, mag die Culturpflanze Weizen, Roggen, Gerste, Hafer oder ein sonstiges Culturgewächs sein. Pflanzen von längerer Vegetationszeit geben natürlich höhere Erträge als solche von kurzer Vegetationsdauer.

Was beim Ackerbau Ernteertrag, das ist beim Waldbau Jahresertrag. Als letzterer wird in der Regel der durchschnittliche Jahreszuwachs angesehen, der uns aber kein Bild über die gesammte Productionsfähigkeit des Waldes geben kann, weil auch in den jährlich erzeugten Blättern eine bestimmte Menge Trockensubstanz abgelagert ist. Wollen wir daher die gesammte Productionsgrösse eines Waldes kennen lernen, so muss nicht nur das Gewicht der im jährlichen Holzzuwachs enthaltenen Trockensubstanz, sondern auch die Menge der Trockensubstanz in den Blättern pro Hectar berechnet werden.

Aus nachstehenden Tabellen kann ersehen werden, wieviel Trockensubstanz, beziehungsweise verbrennliche oder organische Stoffe in der jährlich erzeugten Holzmasse eines Buchen-, Fichten- und Kiefernhochwaldes auf gutem und mittlerem Standort in verschiedenen Altersperioden durchschnittlich enthalten ist.[1])

---

[1]) Der jährliche durchschnittliche Holzzuwachs für Buchen und Kiefern ist den Burckhardt'schen Ertragstafeln (Hülfstafel für Forsttaxatoren, Hannover 1873), für Fichten den Baur'schen Ertragstafeln (die Fichte in Bezug auf Ertrag und Zuwachs, Stuttgart 1876) entnommen. Behufs Gewichtsermittelung der Hölzer wurde

für lufttrockenes Buchenholz als spec. Gew. 0.70
„ „ Fichtenholz „ „ „ 0.45
„ „ Kiefernholz „ „ „ 0.52

zu Grunde gelegt. Um das Gewicht des wasserfreien Holzes (der Trockensubstanz) zu finden, wurden vom lufttrockenen Holze 15 % Wasser abgerechnet.

Hiernach wiegt

1 ccm wasserfreies Buchenholz 595 kg,
1 „ „ Fichtenholz 382 „
1 „ „ Kiefernholz 445 „

I. Buchen-Hochwald.

a. Standortsgüteklasse oder Bonität II: guter Standort.

Bestandes-Alter	Jährlicher Durchschnitts-Ertrag (= Zuwachs) pro Hectar				Gewicht der producirten Trocken-substanz	Nach Abzug von 1 % Asche bleibt organ. Substanz
	Hauptnutzung (Derb- und Reisigholz)[1]	Vorerträge (Zwischennutz. oder Durchforstungsholz)	Stockholz (16 % der Hauptnutzung)	Jahresertrag in Summa		
Jahre	Cubikmeter				Kilogramm	
40—60	3.8	1.1	0.63	5.53	3766	3729
60—80	4.5	1.3	0.75	6.55	4075	4035
80—100	4.5	1.4	0.75	6.65	4016	3976
100—120	4.4	1.4	0.74	6.54	3950	3913
Mithin durchschnittl. pro Hectar				6.64	3952	3913

b. Standortsgüteklasse oder Bonität III: mittelmässiger Standort.

40—60	3.4	0.8	0.57	5.17	3076	3046
60—80	3.9	0.9	0.65	5.55	3302	3269
80—100	3.9	1.1	0.65	5.55	3302	3269
100—120	3.7	1.1	0.62	5.32	3155	3124
Mithin durchschnittl. pro Hectar				5.40	3209	3177

II. Fichten-Hochwald.

a. Standortsgüteklasse oder Bonität II: guter Standort.

Bestandes-Alter	Jährlicher Durchschnitts-Ertrag (= Zuwachs) pro Hectar				Gewicht der producirten Trocken-substanz	Nach Abzug von 1 % Asche bleibt organ. Substanz
	Haupt-nutzung	Vorerträge (Zwischen-nutzungen)	Stockholz (25 % der Haupt-nutzung)	Jahresertrag in Summa		
Jahre	Cubikmeter				Kilogramm	
40—60	5.8	2.9	1.45	10.15	3877	3839
60—80	6.8	2.6	1.70	11.10	4240	4198
80—100	7.0	2.2	1.70	10.95	4183	4142
100—120	6.7	2.0	1.67	10.37	3961	3922
Mithin durchschnittl. pro Hectar				10.64	4065	4025

[1]) Zum Derbholz gehört die ganze oberirdische Holzmasse über 7 cm Durchmesser, einschliesslich der Rinde, während das Reisholz die oberirdische Holzmasse bis einschliesslich 7 cm Durchmesser aufwärts enthält.

b. Standortsgüteklasse oder Bonität III: mittelmässiger Standort.

Bestandes-Alter	Jährlicher Durchschnitts-Ertrag (= Zuwachs) pro Hectar				Gewicht der producirten Trocken-substanz	Nach Abzug von 1% Asche bleibt organ. Substanz
	Haupt-nutzung	Vorerträge (Zwischen-nutzungen)	Stockholz (25% der Haupt-nutzung	Jahresertrag in Summa		
Jahre	Cubikmeter				Kilogramm	
40—60	3.4	2.4	0.85	6.65	2540	2515
60—80	4.7	2.0	1.17	7.87	3006	2976
80—100	5.1	1.4	1.25	7.75	2960	2931
100—120	5.2	1.2	1.30	7.70	2941	2912
Mithin durchschnittl. pro Hectar				7.50	2862	2834

Die Produktionsfähigkeit eines Weisstannen-Hochwaldes ist nahezu dieselbe wie die eines Fichten-Hochwaldes.

III. Kiefern-Hochwald.

a. Standortsgüteklasse oder Bonität II: guter Standort.

Bestandes-Alter	Jährlicher Durchschnitts-Ertrag (= Zuwachs) pro Hectar				Gewicht der producirten Trocken-substanz	Nach Abzug von 1% Asche bleibt organ. Substanz
	Haupt-nutzung	Vorerträge (Zwischen-nutzungen)	Stockholz (20% der Haupt-nutzung	Jahresertrag in Summa		
Jahre	Cubikmeter				Kilogramm	
40—60	4.8	2.0	0.96	7.76	3453	3419
60—80	4.9	1.6	1.00	7.50	3337	3304
80—100	4.5	1.4	0.90	6.80	3026	2996
100—120	4.1	—	0 82	4.92	2189	2168
Mithin durchschnittl. pro Hectar				6.75	3000	2970

b. Standortsgüteklasse oder Bonität III: mittelmässiger Standort.

40—60	3.8	1.6	0.76	6.16	2741	2714
60—80	3.8	1.1	0.76	5.66	2518	2493
80—100	3.4	—	0.70	4.10	1824	1806
100—120	3.1	—	0.65	3.75	1669	1653
Mithin durchschnittl. pro Hectar				4.92	2188	2167

Aus diesen Berechnungen folgt, dass im jährlichen Holzzuwachs pro Hectar an Trockensubstanz durchschnittlich enthalten ist:

	auf gutem Standort	auf mittlerem Standort
im Buchen-Hochwald . .	3952	3209 kg
im Fichten-Hochwald . .	4065	2862 „
im Kiefern-Hochwald . .	3000	2188 „
im Mittel	3672	2753 kg

Um nun die gesammte Produktionsgrösse des Waldes kennen zu lernen, muss noch die Trockensubstanz der Blätter pro Hectar ermittelt werden.

In meinem Buche „Die gesammte Lehre der Waldstreu etc." habe ich auf Grund zahlreicher in bayrischen Staatswaldungen ausgeführter Untersuchungen über die Grösse des jährlichen Blattanfalls die nöthigen Fundamentzahlen für diese Berechnungen geliefert. Darnach ist in der jährlich fallenden Blattmenge pro Hectar an Trockensubstanz durchschnittlich enthalten:

in haubaren Buchenbeständen . 3270—3331 kg
„ „ Fichtenbeständen . 2783—3007 „
„ „ Kiefernbeständen . 3002—3186 „

Rechnet man die Trockensubstanz des jährlichen Holzzuwachses hinzu, so beträgt auf gutem Standort die gesammte jährlich producirte Trockensubstanz

a. im Buchen-Hochwalde:

in der Holzmasse	3952 kg,	nach Abzug der Mineralstoffe[1])	3912 kg org. Subst.
in den Blättern	3331 „	„ „ „ „	3145 „ „ „
in Sa.	**7283** kg	Trockensubstanz oder	**7057** kg org. Subst.

b. im Fichten-Hochwalde:

in der Holzmasse	4065 kg,	nach Abzug der Mineralstoffe	4024 kg org. Subst.
in den Blättern	3007 „	„ „ „ „	2872 „ „ „
in Sa.	**7072** kg	Trockensubstanz oder	**6896** kg org. Subst.

c. im Kiefern-Hochwalde:

in der Holzmasse	3000 kg,	nach Abzug der Mineralstoffe	2970 kg org. Subst.
in den Blättern	3186 „	„ „ „ „	3139 „ „ „
in Sa.	**6186** kg	Trockensubstanz oder	**6109** kg org. Subst.

[1]) Als Aschengehalt kam
für das Holz . . . . . 1,00 %,
für die Buchenblätter . . 5,60 %,
für die Fichtennadeln . . 4,50 %,
für die Kiefernnadeln . . 1,46 % in Abrechnung.

Aehnliche Resultate lieferten umfangreiche direkte Untersuchungen in bayrischen Staatswaldungen, bei welchen Seitens der k. Oberförster der Jahreszuwachs durch Massenaufnahmen ermittelt und auf denselben Versuchsflächen der jährliche Blattabfall mehrere Jahre hintereinander durch Wägungen bestimmt wurde. [1]) Als Durchschnitt verschiedener Bonitätsklassen ergab sich, dass die jährliche Gesammtproduktion im Holz und in den Blättern beträgt:

	An Trockensubstanz.			An organischen Stoffen in Summa
	im Holz	in den Blättern	Sa. der producirten Trockensubstanz	
	kg	kg	kg	kg
In haubaren Buchenbeständen .	3474	3270	**6744**	**6526**
In haubaren Fichtenbeständen .	3480	2783	**6263**	**6103**
In haubaren Kiefernbeständen .	2897	3186	**6083**	**6009**

Die Gesammterträge an Trockensubstanz sind daher in Buchen-, Fichten- und Kiefernbeständen bei gleicher Bonität fast gleich.

Auf Grund vorstehender Untersuchungen wird man nicht weit fehlgehen, wenn man als durchschnittliche Produktionsgrösse unserer Waldungen eine jährliche Massenerzeugung von 6000—7000 kg pro Hectar annimmt. Nahezu die Hälfte der producirten organischen Stoffe wird im Holzkörper, die andere Hälfte in den Blättern abgelagert. Es gibt somit der Wald durch seine Abfälle alljährlich fast ebensoviel organische Substanz an den Boden ab, als im Holzkörper zum Zuwachs verwendet wurde.

Im Vergleich zu den landwirthschaftlichen Culturgewächsen, die pro Hectar jährlich nur 4000—4400 kg Trockensubstanz erzeugen, ist mithin die Produktionsfähigkeit des Waldes etwa um die Hälfte grösser als die des Ackerfeldes. Dieses Plus kommt aber nur auf Rechnung der in den zahlreichen Blättern des Waldes enthaltenen Trockensubstanz, welche die Bestimmung hat, nach dem Abfall der Blätter dem Waldboden als natürlicher Dünger zu dienen. Lassen wir diese unberücksichtigt und vergleichen wir nur die Trockensubstanz der jährlich erzeugten Holzmasse (3—4000 kg) mit den landwirthschaftlichen Ernten, so ergibt sich für Wald und Ackerfeld nahezu die gleiche Produktionsgrösse. Die Trockensubstanz der landw. Culturgewächse hat aber einen viel grösseren Werth als die der Waldbäume.

[1]) Ebermayer, die gesammte Lehre der Waldstreu etc., 1876, S. 67.

6. Die Bestandtheile der organischen Pflanzenstoffe oder ihre elementare Zusammensetzung.

Werden die vielen und mannigfaltigen organischen Stoffe, welche im pflanzlichen und thierischen Organismus vorkommen, durch chemische Analyse in ihre Bestandtheile zerlegt, so findet man, dass sich an der Bildung derselben von den bis jetzt bekannten 64 Grundstoffen oder Elementen hauptsächlich nur 4 betheiligen, nämlich Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff.

Diese Elemente, aus welchen die natürlichen organischen Verbindungen bestehen, bezeichnet man als Elementarbestandtheile oder entferntere Bestandtheile derselben; häufig nennt man sie auch Organogene. Zur Bildung einzelner Pflanzenstoffe (der Eiweissstoffe und einiger ätherischer Oele) ist ausser diesen 4 Grundstoffen noch etwas Schwefel nothwendig.[1]) Ob auch Phosphor einen Bestandtheil gewisser Pflanzenstoffe bildet, ist noch nicht entschieden; in den Eiweisskörpern ist er nicht als Element, sondern in Form von Phosphorsäure enthalten.

Der wesentlichste und charakteristische Bestandtheil aller organischen Verbindungen sowohl der natürlich vorkommenden, als der künstlich erzeugten, ist Kohlenstoff. Dieses Element bildet die Grundlage der gesammten organischen Schöpfung und macht den Hauptbestandtheil der verbrennlichen Substanz (Trockensubstanz) aller Pflanzen und Thiere aus. Man bezeichnet deshalb die organischen Verbindungen auch kurzweg als „Kohlenstoffverbindungen“ und die organische Chemie als „Chemie der Kohlenstoffverbindungen.“ Die Zahl der Kohlenstoffverbindungen ist weit grösser, als diejenige aller anderen Elemente zusammengenommen.

Neben Kohlenstoff findet sich in einigen organischen Pflanzenbestandtheilen nur noch Wasserstoff, die meisten bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, wieder andere aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, und einige endlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel. Wir haben es daher mit binaeren, ternaeren, quataeren und quintaeren Verbindungen zu thun.

Die verbrennlichen Bestandtheile aller lebenden Wesen bestehen somit nur aus sehr wenigen Elementen; die Zahl der in einem einzigen

---

[1]) Schwefelhaltig sind auch die meisten thierischen Stoffe, namentlich Haare, Wolle, Federn, Nägel, Krallen, Klauen, Hufe, Hörner u. dergl. Der Schwefelgehalt der Wolle (1.87 %) ist die Ursache des Braunwerdens der Wolle in hohen Temperaturen und in Berührung mit Metallen.

Molecül vereinigten Atome ist jedoch weit grösser als in den unorganischen Körpern und beträgt zuweilen selbst mehr als hundert. Je zusammengesetzter das Molecül einer organischen Verbindung ist, desto leichter wird es durch Einwirkung anderer chemischer Stoffe, wie durch Säuren (Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure), durch Alkalien (Kali-, Natronlauge, Ammoniak), durch Chlor, Brom oder Jod, durch Einwirkung von Oxydationsmitteln, durch erhöhte Temperatur (bei freiem Luftzutritt oder bei Luftabschluss), durch Einwirkung gewisser Fermente (durch Gährung, Fäulniss und Verwesung) zersetzt und in einfachere Verbindungen umgewandelt. Durch solche Zersetzungen lassen sich aus den im pflanzlichen oder thierischen Körper vorkommenden organischen Verbindungen unzählige andere organische Stoffe künstlich erzeugen, die in der Natur nicht vorkommen und als Bestandtheile nicht nur die oben erwähnten Elemente, sondern häufig auch Chlor, Brom, Jod, Selen, Silicium, Arsenik, Antimon, Zinn, Zink, Platin etc. enthalten. In ihrem allgemeinen chemischen Verhalten stimmen aber diese künstlichen organischen Verbindungen mit den natürlich vorkommenden vollkommen überein.

a. Die elementare Zusammensetzung der wichtigsten organischen Pflanzenbestandtheile

kann aus nachstehender Tabelle ersehen werden.

100 Thle. der vollkommen trocknen Substanz enthalten:

Organische Pflanzenbestandtheile	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Schwefel
Sauerstofffreie ätherische Oele (wie Terpentinöl, Citronenöl, Petroleum etc.), dann Kautschuk	86—88	12—14	—	—	—
Sauerstoffhaltige ätherische Oele, dann Harze u. Wachs	78—80	10—13	7—10	—	—
Fette [1]	75—78	10—12	10—12	—	—
Eiweisskörp. od. Albuminate	52—54	7.0	23—25	15—18	0.5—1.0
Holz	48—51	5—6	41—45	0.2—0.8	—
Cellulose, Stärke, Gummi, Zucker (Kohlenhydrate)	42—44	5—6	48—50	—	—
Pflanzensäuren	37—41	3—3.5	55—60	—	—

[1]) Die Fette (Butter, Schmalz, Speck) sind unsere kohlenstoffreichsten Nahrungsstoffe, denn sie enthalten 76% Kohlenstoff; dann folgt das Mehl mit 40, Käse mit 28, Schwarzbrod mit 24, Eier mit 14.5, Fleisch (ohne Fett) mit 12.5, Kartoffeln mit 10.5, Milch mit 7% Kohlenstoff.

Unter allen Pflanzenbestandtheilen besitzen die ätherischen (oder flüchtigen) Oele, dann die Harze und Fette den grössten Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, dagegen sind sie die sauerstoffärmsten Pflanzentheile; die Pflanzensäuren bilden die sauerstoffreichsten, aber kohlenstoff- und wasserärmsten Verbindungen des Pflanzenkörpers.

b. Die elementare Zusammensetzung der wichtigsten landwirthschaftlichen Nutzpflanzen.

Denkt man sich mit Ausnahme der Pilze die Körper aller übrigen Pflanzen (Phanerogamen und Cryptogamen) in eine Masse verschmolzen, so würde die Trockensubstanz derselben incl. der Asche nach Knop ungefähr folgende Zusammensetzung haben:

45.0 % Kohlenstoff,
42.0 % Sauerstoff,
6.5 % Wasserstoff,
1.5 % Stickstoff,
5.0 % Asche.

Sa. 100.0.

Die elementare Zusammensetzung der landwirthschaftlichen Culturgewächse und ihrer einzelnen Theile wurde durch zahlreiche Analysen festgestellt. Um ein Bild davon zu erhalten, sollen einige Beispiele in nachstehender Tabelle mitgetheilt werden.

In 100 Theilen bei 100° getrockneter Substanz sind enthalten:

Namen der Pflanzen	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Asche
Weizenkörner	46.1	5.8	43.4	2.3	2.4
Roggenkörner	46.2	5.6	44.2	1.7	2.3
Hafer	50.7	6.4	36.7	2.2	4.0
Weizenstroh	48.4	5.3	38.9	0.4	7.0
Roggenstroh	49.9	5.6	40.6	0.3	3.6
Haferstroh	50.1	5.4	39.0	0.4	5.1
Kartoffeln	44.0	5.8	44.7	1.5	4.0
Runkelrüben	42.8	5.8	43.4	1.7	6.3
Steckrüben	42.9	5.5	42.3	1.7	7.6
Erbsen	46.5	6.2	40.0	4.2	3.1
Erbsenstroh	45.8	5.0	35.6	2.3	11.3
Kleeheu	47.4	5.0	37.8	2.1	7.7
Kartoffelkraut	44.8	5.1	30.5	2.3	17.8
Runkelrübenblätter	38.1	5.1	30.8	4.5	21.5

c. Elementare Zusammensetzung des Holzes.

Die verschiedenen Holzarten wurden schon wiederholt der Elementaranalyse unterworfen; es ergab sich immer, dass sie Kohlenstoff, die Elemente des Wassers (Wasserstoff und Sauerstoff), ausserdem noch eine gewisse Menge Wasserstoff im Ueberschuss und sehr wenig Stickstoff (0.1 bis 0.5 %) enthalten. Letzterer ist aber kein Bestandtheil der reinen Holzfaser, sondern stammt von Eiweissstoffen des Holzsaftes ab. Wir theilen in Folgendem die Resultate verschiedener Analysen mit.

(Siehe Tabelle S. 49.)

Diese von verschiedenen Forschern angestellten Analysen ergaben das bemerkenswerthe Resultat, dass die elementare Zusammensetzung der organischen oder verbrennlichen Masse des Holzes, d. h. das Gemenge von fester Holzsubstanz und organischen Saftbestandtheilen, wie es nach dem künstlichen Austrocknen des Holzes zurückbleibt, bei den verschiedenen Holzarten nur wenig von einander abweicht.

Je nach Holzart schwankt der Kohlenstoffgehalt zwischen 48 und 51 %, der Sauerstoffgehalt zwischen 41 und 45 %, der Wasserstoffgehalt zwischen 6 und 6.5 %. Nadelholz ist wegen seines Harzgehaltes um 1—2 % kohlenstoffreicher als Laubholz.

Ein Vergleich mit den Ernten des Ackerfeldes lehrt, dass das Hauptprodukt des Waldes, das Holz, kohlenstoffreicher ist als diese, dass dagegen in den letzteren viel mehr Stickstoff abgelagert ist als im Holze.

Als mittlere Zusammensetzung aschenfreier, vollkommen trockener Hölzer kann man annehmen:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff
Für Laubholz	49.59	6.22	44.18
Für Nadelholz	50.49	6.25	43.25
Für beide Holzarten	49.87	6.21	43.89

In runder Zahl enthält somit vollkommen trockenes Holz durchschnittlich

50 % Kohlenstoff,
6 % Wasserstoff,
44 % Sauerstoff.

Im lufttrockenen Holz sind im Mittel enthalten:

39.6 % Kohlenstoff,
34.8 % Sauerstoff,
4.8 % Wasserstoff,
0.87 % Asche,
20.0 % Wasser.

100 Gewichtstheile der bei 100° getrockneten Hölzer enthalten auf den aschenfreien Zustand berechnet:

Holzarten	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff
1. Nach Analysen von Schödler und Petersen. [1]			
Ulme, Ulm. camp.	50.19	6.43	43.38
Lärche, Larix europ.	50.11	6.31	43.58
Tanne, Abies pectin.	49.95	6.41	43.64
Kiefer, Pin. sylv.	49.94	6.25	43.81
Ahorn, Acer camp.	49.80	6.31	43.89
Pappel, Pop. nigra	49.70	6.31	43.99
Fichte, Abies excels.	49.59	6.38	44.03
Eiche, Querc. robur.	49.43	6.07	44.50
Linde, Tilia eur.	49.41	6.86	43.73
Esche, Frax. excels.	49.36	6.08	44.56
Weide, Sal. frag.	48.84	6.36	44.80
Birke, Bet. alb.	48.60	6.38	45.02
Buche, Fag. sylvat.	48.53	6.30	45.17
2. Nach Analysen von Chevandier. [2]			
Kiefer	51.76	6.12	41.36
Tanne	51.63	6.11	41.20
Weide	51.12	6.02	42.00
Birke	51.05	6.27	41.84
Eiche	50.42	5.99	42.69
Erle	50.38	6.26	42.54
Rothbuche	49.76	6.05	43.31
Hainbuche	49.46	6.08	43.68
3. Analysen von Heintz.			
Kiefer	50.54	6.22	43.24
Eiche	49.95	6.06	43.99
Birke	49.38	6.25	44.37
Erle	48.96	5.98	45.06
Rothbuche	48.57	6.03	45.40
Hainbuche	48.50	6.17	45.33
4. Analysen von Payen.			
Ebenholz	52.87	6.00	41.13
Tanne	51.79	6.28	41.93
Eiche	50.00	6.20	43.80
Rothbuche	49.25	6.40	44.65
Pappel	48.00	6.00	46.00

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm., 17. Bd., S. 139; Journ. f. prakt. Chem., 8. Bd., S. 321.

[2]) Dingl. polyt. Journ., 91. B., S. 372. Bei diesen Untersuchungen wurde nicht nur das Stammholz, sondern auch Rinde und Aeste berücksichtigt.

100 kg lufttrockenes Holz kann man mithin betrachten als zusammengesetzt aus 40 kg Kohle, 40 kg chemisch gebundenem und 20 kg hygroskopischem Wasser.

Denkt man sich im Holze die Gesammtmenge des vorhandenen Sauerstoffs mit Wasserstoff in dem Verhältniss von 8 : 1 zu Wasser verbunden, so besteht es im vollkommen trockenen Zustande zur Hälfte aus Kohle und zur Hälfte aus chemisch gebundenem Wasser plus einem kleinen Ueberschuss (0.5 %) Wasserstoff, dessen Menge nach Holzart verschieden ist. Nach Payen beträgt sie bei Ebenholz 0.88, Tannenholz 1.038, Eichenholz 0.630, Buchenholz 0.720, Pappelholz 0.025 %. Es ist mithin der Wasserstoffgehalt des Holzes etwas grösser als nöthig, um mit dem vorhandenen Sauerstoff Wasser zu bilden. Dieser überschüssige Wasserstoff im Holze ist bei der Beurtheilung der Heizkraft desselben zu beachten, weil er zur Wärmeerzeugung viel beiträgt; denn nach den bekannten Versuchen von Favre und Silbermann entwickelt 1 g Wasserstoff bei der Verbrennung 34462, 1 g Kohlenstoff nur 8086 Wärmeeinheiten. Mithin erzeugt 1 Gewichtstheil Wasserstoff viermal so viel Wärme, als ein gleiches Gewicht Kohlenstoff. In erster Linie hängt allerdings die Heizkraft des Holzes von seinen Kohlenstoffgehalt ab; nicht ohne Einfluss ist aber auch die Menge des vorhandenen überschüssigen Wasserstoffs.

Im Vergleich zu den fossilen Brennmaterialien gibt aber das Holz einen geringen Wärmeeffect, weil es im lufttrocknen Zustande nur 40 % und vollkommen getrocknet nur 50 % brennbare Stoffe (Kohlenstoff und etwas überschüssigen Wasserstoff) enthält, während der Kohlenstoffgehalt der fossilen Brennmaterialien viel grösser ist.[1])

Nachdem die Trockensubstanz der verschiedenen Holzarten nahezu gleiche elementare Zusammensetzung hat und der Kohlenstoffgehalt nur zwischen 48 und 51 % schwankt, muss auch die Heizkraft der Hölzer bei gleichem Gewichte und bei gleichem Feuchtigkeitsgrade nahezu dieselbe sein. Wird aber das Holz, wie es üblich ist, dem Volumen nach verkauft,

---

[1]) In den weit verbreiteten Stein- und Braunkohlenlagern, die in unserer Erde verborgen liegen, findet sich der grösste Theil des Kohlenstoffs des Holzes jener Bäume und Pflanzen abgelagert, welche vor unbestimmbar vielen Jahrtausenden in der Vorwelt grosse Urwälder gebildet haben. Im grossen Durchschnitt enthalten unsere Heizmaterialien in 100 Gewichtstheilen aschenfreier und trockener Substanz

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff
Anthracit	95	2.5	2.5	Spur
Steinkohle	82	5.0	13.0	0.8
Braunkohle	69	5.5	25.0	0.8
Guter Torf	59	6.0	33.0	2.0
Holz	50	6.0	44.0	0.5

so ist die Heizkraft desselben bei gleichem Feuchtigkeitsgrade von seiner Dichtigkeit (spec. Gewicht) abhängig. Dichtes und hartes Holz erzeugt mehr Wärme als leichtes und weiches, weil in einem bestimmten Volumen des ersteren mehr verbrennliche Substanz enthalten ist, als in dem gleichen Volumen des letzteren.[1])

Aus Obigem geht hervor, dass ein Baum zur Erzeugung von 100 Gewichtstheilen trocknen Holzes 50 Theile Kohlenstoff, 6 Theile Wasserstoff und 44 Theile Sauerstoff bedarf. Dieser sämmtliche Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, aus welchen der verbrennliche Theil der Trockensubstanz der Pflanzen aufgebaut ist, stammt ausschliesslich aus der Luft und dem Wasser. Den Kohlenstoff empfangen die Pflanzen aus der gasförmigen Kohlensäure, die sie am Tage mittelst der Blätter aus der Luft aufnehmen,[2]) und den Wasserstoff und Sauerstoff aus dem Wasser, das sie aus dem Boden durch die Wurzeln beziehen. Da nun in 22 Gewichtstheilen Kohlensäure stets 6 Theile Kohlenstoff, in 9 Gewichtstheilen Wasser 8 Theile Sauerstoff und 1 Theil Wasserstoff enthalten sind, so muss ein Baum während der Vegetationszeit zur Produktion von je 100 Gewichtstheilen trocknen Holzes 183 Gewichtstheile Kohlensäure und 50 Theile Wasser aufnehmen, wodurch er 50 Theile Kohlenstoff, 5.5 Theile Wasserstoff und 44.4 Theile Sauerstoff empfängt. Der in der Kohlensäure gebundene Sauerstoff wird durch die Blätter wieder gasförmig an die Luft abgegeben.

d. Die jährliche Kohlenstoffproduktion der Wälder, Felder und Wiesen.

Unsere Wälder, Felder und Wiesen speichern jährlich eine grosse Menge von Kohlenstoff im Holze, in den Blättern, im Gras, Getreide und anderen Ernteprodukten auf.

Kennen wir den jährlichen Durchschnitts-Ertrag eines Hectar Waldes, einer Wiese oder eines Ackerfeldes von gleicher Grösse, ist uns ferner der Kohlenstoffgehalt der geernteten Produkte bekannt, so lässt sich leicht berechnen, wie gross die jährliche Kohlenstoffproduktion unserer Culturgewächse ist.

Legen wir als jährlichen Durchschnitts-Ertrag für die Blätter und für

---

[1]) Man darf aber Wärmequantität nicht mit Wärme-Intensität oder dem Temperaturgrad verwechseln, welcher in einer bestimmten Zeit erreicht werden soll. Je schneller Holz verbrennt, d. h. in je kürzerer Zeit eine bestimmte Wärmequantität erzeugt wird, desto grösser ist die Wärmeintensität oder der Wärmegrad, welcher hervorgebracht wird. Deshalb erhalten die schnell verbrennbaren, weichen Holzarten überall da den Vorzug, wo in kurzer Zeit ein bestimmter Temperaturgrad erzielt werden soll.

[2]) In 10 000 Vol.-Theilen Luft sind 3—4 Vol.-Thle. Kohlensäure oder 0.8 bis 1 Thl. Kohlenstoff enthalten.

das Holz die auf S. 44 durch zahlreiche Untersuchungen gefundenen Mittelzahlen zu Grund und bringen für wasserfreies Buchenholz 50 %, für Fichten- und Kiefernholz 52%, für die Blätter 45% Kohlenstoff in Rechnung, so ergibt sich, dass der Wald pro Hectar jährlich an Kohlenstoff producirt:

	in haubaren Buchenbeständen	in Fichtenbeständen	in Kieferbeständen
In Form von Holz	1719	1792	1491
„ „ „ Blättern . . .	1467	1196	1413
Gesammtproduktion an Kohlenstoff	3186	2988	2904 kg.

In runder Zahl kann man also annehmen, dass der Wald pro Hectar in den producirten organischen Stoffen des Holzes und der Blätter jährlich in Sa. ca. 3000 kg Kohlenstoff ablagert, die der Atmosphäre in Form von Kohlensäure entnommen worden sind.

Um die Kohlenstoffproduktion der Felder kennen zu lernen, benutze ich die Ernteerträge, welche Boussingault von verschiedenen Culturpflanzen, die hintereinander auf derselben Fläche gewachsen waren, erhalten hat.[1]) 1 Hectar gut gedüngten Landes lieferte bei einer Fruchtfolge von Kartoffeln, Weizen, Klee, Weizen und Stoppelrüben, Hafer folgende Kohlenstoffmengen in kg:

		kg	
Erstes Jahr:	Kartoffeln	1357.4	1665.3
	Kartoffelkraut . .	307.9	
Zweites Jahr:	Weizenkörner . .	529.3	1872.5
	Weizenstroh . .	1093.0	
	Stoppeln	250.2	
Drittes Jahr:	Klee (als Heu) . .	1909.7	2244.9
	Wurzeln	335.2	
Viertes Jahr:	Weizen	653.8	2154.4
	Weizenstroh . . .	1350.4	
	Stoppeln	250.2	
	Stoppelrüben (nachgeerntet) . . .	307.2	751.8
	Blätter	444.6	
Fünftes Jahr:	Hafer	539.5	1508.0
	Haferstroh . . .	642.8	
	Stoppeln	325.7	
Somit in 5 Jahren			101969
und durchschnittlich im Jahre .			2098 kg.

[1]) Boussingault, die Landwirthschaft etc. Deutsch von Gräger, 1851, 2. Bd., S. 184 und 193.

Anderen Untersuchungen zufolge beträgt die jährliche Kohlenstoffproduktion

für ein Runkelrübenfeld von gleicher Grösse 2039 kg,
„ eine Wiese (nach J. v. Liebig) . . . 2036 „
„ ein Getreidefeld . . . . . 2088 „

In den Pflanzen eines Acker- oder Wiesenfeldes werden demnach jährlich im grossen Durchschnitt etwas über 2000 kg Kohlenstoff abgelagert; den meisten Kohlenstoff (2244 kg) liefert ein Kleefeld.

Der Wald mit seinen vielen Blättern oder Organen für Kohlensäure-Aufnahme producirt demnach auf gleicher Bodenfläche fast um die Hälfte mehr Kohlenstoff als ein Ackerfeld. Am nächsten steht ihm ein Kleefeld. Diese grössere Kohlenstoffaufspeicherung im Walde erklärt sich theils durch die grössere Produktionsfähigkeit der Bäume an organischen Substanzen, theils dadurch, dass das Hauptprodukt des Waldes, das Holz, kohlenstoffreicher ist als die landwirthschaftlichen Nutzpflanzen.

e. Wasser- und Sauerstoffgehalt der organischen Pflanzenbestandtheile.

Alle den Pflanzen entstammenden organischen Stoffe enthalten, wie oben bemerkt, neben Kohlenstoff noch eine bestimmte Menge Wasserstoff, die meisten ausserdem noch Sauerstoff und einige auch Stickstoff. Die stickstofffreien organischen Pflanzenbestandtheile kann man nach ihrem Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt in folgende Gruppen eintheilen:

a. Verbindungen, die sehr sauerstoffreich sind. Es gehören hieher die zahlreichen in den Pflanzen vorkommenden organischen Säuren, unter denen wieder die Oxalsäure oder Kleesäure am sauerstoffreichsten ist. Der Sauerstoffgehalt dieser und aller anderen Pflanzenbestandtheile ist jedoch um ein bedeutendes geringer als der der Kohlensäure und des Wassers. Daraus folgt, dass die Pflanzen in Form von Kohlensäure und Wasser viel mehr Sauerstoff aufnehmen, als sie zur Bildung ihrer organischen Bestandtheile nothwendig haben. Den überschüssigen Sauerstoff scheiden sie unter Einwirkung des Sonnenlichtes am Tage durch die Blätter aus und geben ihn an die Luft ab.

b. Verbindungen, in welchen Kohlenstoff und die Elemente des Wassers (Wasserstoff und Sauerstoff) in dem nämlichen Verhältnisse wie im Wasser sich vorfinden. Die allgemeinsten und verbreitetsten organischen Stoffe, aus welchen die Hauptmasse des Pflanzenkörpers besteht, die sog. Kohlenhydrate, sind dieser Gruppe beizuzählen.

c. Verbindungen, welche überwiegend aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, aber sehr arm an Sauerstoff sind. Hierher gehören die meisten flüchtigen Oele, dann die Harze, Fette und das Wachs (S. 46).

d. Verbindungen, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, also sauerstofffrei sind. Zu dieser Gruppe sind zu rechnen einzelne flüchtige Oele, wie Terpentinöl, Citronenöl, Wachholderöl, dann einige harzähnliche Pflanzensäfte, wie Kautschuk und Gutta-Percha (S. 46).

Bemerkenswerth ist, dass Sauerstoff in keiner organischen Pflanzensubstanz in solcher Menge vorkommt, dass er zur völligen Verbrennung der beiden anderen Grundstoffe, des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, ausreichend wäre. Deshalb sind die organischen Pflanzenbestandtheile befähigt, unter gewissen Umständen (bei der Verbrennung, Verwesung) noch eine bestimmte Quantität Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen und den Kohlenstoff in Kohlensäure, den Wasserstoff in Wasser umzuwandeln.

f. Stickstoffgehalt der organischen Pflanzenbestandtheile.

Die Hauptmasse des Pflanzenkörpers besteht aus stickstofffreien Verbindungen; es kommen aber in allen Pflanzen und Pflanzentheilen, in sämmtlichen Pflanzensäften und in jeder lebensfähigen Pflanzenzelle neben den stickstofffreien Stoffen in geringer Menge auch stickstoffhaltige vor, nämlich: Eiweissstoffe oder Proteïnstoffe (Albuminate), dann sog. Amidverbindungen, Alkaloide oder organische Basen (Pflanzenbasen), einige stickstoffhaltige Glucoside und endlich Substanzen, die unter dem Namen Fermente bekannt sind.

Das meiste Interesse haben die Eiweisskörper — Verbindungen, die zum Aufbau des Pflanzenkörpers ebenso nothwendig sind als die stickstofffreien Stoffe und neben Stickstoff auch etwas Schwefel enthalten. Sie kommen in geringer Menge in allen Pflanzen vor und sind im ganzen Pflanzenkörper vertheilt; in reichlichster Menge finden sie sich in den Samen. Zugleich bilden sie die Hauptmasse des thierischen Körpers und sind äusserst werthvolle Bestandtheile der Futterstoffe und der Nahrungsmittel.

Wenn man vom Stickstoffgehalt der Pflanzen und Pflanzentheile spricht, hat man immer die Eiweiss- oder Proteïnstoffe im Auge.

Neuere Untersuchungen haben ergeben, dass in vielen Pflanzen und Futtermitteln der Stickstoff nicht, wie man bisher angenommen hat, ausschliesslich an Eiweissstoffe gebunden, sondern zum Theil auch in sog.

Amidverbindungen vorhanden ist, die sehr häufig neben den Eiweissstoffen vorkommen, aber für die thierische Ernährung einen viel geringeren Werth haben als diese. Aus dem Stickstoffgehalt allein lässt sich daher ein Urtheil über den Nährwerth der Futterstoffe nicht abgeben. Es muss immer von der gesammten Stickstoffmenge jener Theil abgezogen werden, der an Amidkörper gebunden vorkommt.[1]) In den Kartoffeln ist z. B. durchschnittlich fast die Hälfte, in den Runkelrüben reichlich die Hälfte, in den Malzkeimen etwa ein Viertel des Gesammtstickstoffes an Amidkörper gebunden. Auch im Weidegras, überhaupt in allen jungen Pflanzen, findet sich mehr oder weniger Stickstoff in Form von Amiden, während dieselben Futterpflanzen zur Zeit ihrer Blüthe davon nur wenig, und im Zustand der völligen Reife gar keine Amidkörper mehr enthalten. Sehr arm an diesen Verbindungen ist daher Wiesenheu, ganz frei davon sind Stroh und Körner.

Alkaloide oder organische Basen kommen nur in wenigen Pflanzen, hauptsächlich in Giftpflanzen in geringer Menge vor und haben auf den Stickstoffgehalt nur in einzelnen Fällen Einfluss; noch seltener sind stickstoffhaltige Glucoside, wie das Amygdalin in bitteren Mandeln und das Solanin in Kartoffelkeimen. Die in den Pflanzen vorkommenden Fermente werden wir später kennen lernen.

Neben den stickstoffhaltigen organischen Verbindungen finden sich in vielen Pflanzensäften auch unorganische Stickstoffverbindungen (Ammoniak- oder salpetersaure Salze), jedoch in der Regel in so geringer Menge, dass sie nur selten den Stickstoffgehalt der Pflanzen wesentlich erhöhen.

Vertheilung des Stickstoffs in den Pflanzen.

Durch zahlreiche Untersuchungen hat man gefunden, dass der Stickstoffgehalt nicht nur nach der Natur der Pflanzen verschieden ist, sondern dass auch im Pflanzenkörper die stickstoffhaltigen Eiweissstoffe sehr ungleich vertheilt sind. Stets sind die jüngsten, noch in voller Entwicklung stehenden Pflanzen und Pflanzentheile stickstoffreicher als dieselben Pflanzentheile im höheren Alter; junge Blätter und junge Pflanzen enthalten mehr Stickstoffverbindungen als ältere Blätter und ältere Gewächse; die feinen Wurzelfasern mehr als die älteren Wurzeln, die jüngeren inneren Rindenschichten sind stickstoffreicher als die äussere alte Borkenrinde, die grünen jungen Stengel und Halme reicher als das reife Stroh u. s. w. Zur Zeit der Samenreife wandert der grösste Theil der stickstoffhaltigen Eiweissstoffe aus den

[1]) Der mittlere Stickstoffgehalt der Eiweissstoffe beträgt 16 %; multiplicirt man daher die durch Elementaranalyse gefundenen Stickstoffprocente mit $\frac{100}{16} = 6.25$, so erhält man die dem Stickstoffgehalte entsprechende Eiweissmenge.

Blättern, Stengeln und Halmen aus und geht in die Samen über, wo sie in reichlicher Menge aufgespeichert werden. Die Samen sind deshalb auch die stickstoffreichsten Theile der Pflanzen.

Diese Wanderung und Vertheilung der stickstoffhaltigen Stoffe ergibt sich aus folgenden Untersuchungen.

In 100 Theilen Trockensubstanz nachstehender Pflanzen wurden folgende Stickstoffmengen gefunden:[1])

	Hafer	Roggen	Klee	Erbsen	Lupinen
In der ganz jungen Pflanze . .	2.6	2.6	3.5	3.5	3.0
In der ganzen Pflanze vor der Blüthe	1.7	1.6	2.8	2.6	1.8
In dem Stroh der reifen Pflanzen	0.5	0.4	1.5	1.2	0.9
In den reifen Samen . . .	2.0	1.9	4.0	3.5	5.0

Incarnatklee enthielt in 100 Theilen Trockensubstanz:[2])

	Stickstoff im oberird. Theil	Stickstoff in der Wurzel
am 24. Mai	3.35	3.08
„ 7. Juni	2.90	2.44
„ 28. „	2.35	1.43
„ 5. Juli	2.01	1.18
„ 26. „	1.60	1.18

Mais (Pferdezahnmais) enthielt in 100 Theilen Trockensubstanz:

am 24. Mai	4.41	1.25
„ 7. Juni	3.94	1.71
„ 28. „	2.79	1.00
„ 5. Juli	1.62	0.74
„ 26. „	0.81	0.56
„ 2. August	0.78	0.16
„ 30. „	0.46	0.39

Diese Zahlen lassen erkennen, dass die blattreichen und weichblätterigen Pflanzen, wie Klee, Erbsen, Lupinen, stickstoffreicher sind als die blattarmen Getreidearten, dass aber in allen bei fortschreitendem Alter der Stickstoffgehalt abnimmt. Ebenso folgt aus diesen Untersuchungen, dass Gras, Klee u. s. w. nach der Samenbildung viel stickstoffärmer sind

[1]) Chemischer Ackersmann, 1869, S. 240.

[2]) Landw. Jahrb., 8. Bd., 1879, S. 833.

als vor der Blüthe. Diese Pflanzen erweisen sich daher auch bei der Fütterung als stärker nährend, wenn sie vor oder während der Blüthe und nicht erst nach der Samenbildung gemäht werden.

Wie beträchtlich sich der Stickstoffgehalt im Wiesengras mit dem Alter vermindert, ergibt sich aus folgender Zahlenreihe:

100 Theile Wiesengras (aus Rothklee und Gras bestehend) enthielten nach Analysen von Weiske, Schmidt und Wildt [1]) bei 100° getrocknet durchschnittlich:

im April	Juni	Juli	October
5.00	3.95	3.67	3.21 % Stickstoff.

Je jünger daher das Wiesengras ist, desto grösser ist sein Nährwerth und um so leichter wird es verdaut.

Ausführlicheres über das Vorkommen und über die Vertheilung der werthvollen Eiweissstoffe in den Pflanzen werden wir bei der speciellen Beschreibung derselben kennen lernen.

g. Mittlerer Stickstoffgehalt der wichtigsten landwirthschaftlichen Culturgewächse im frischen Zustande.

a. Samen.	%	c. Heusorten.	%
Gelbe Lupinen	5.60	Luzernenheu	2.36
Bohnen	3.98	Rothkleeheu	1.97
Linsen	3.83	Grummet	2.00
Erbsen	3.63	Wiesenheu	1.62
Winterroggen	1.76	d. Grünfutter.	
Winterweizen	2.00	Wiesengras	0.60
Hafer	1.92	Rothklee vor der Blüthe	0.54
Sommergerste	1.60	Luzerne	0.72
b. Stroh.		Esparsette	0.51
Bohnenstroh	1.92	Gemengfutter (Wicken u. Hafer)	0.40
Erbsenstroh	1.20	Rübenblätter	0.36
Haferstroh	0.56	Buchweizen	0.32
Sommerroggenstroh	0.56	Futtermais	0.30
Winterroggenstroh	0.40	Kartoffeln [2])	0.34
Weizenstroh	0.48	Kartoffelblätter	0.40
Gerstenstroh	0.64	Runkelrübe	0.20

[1]) Dietrich und König, Zusammensetzung der Futterstoffe, 1874.

[2]) Die Kartoffelschale ist viel stickstoffreicher als das Innere der Kartoffeln. Während die Trockensubstanz des inneren Theiles nur etwa 1.50 % Stickstoff enthält, finden sich in der trockenen Schale (Rinde) ca. 2.30 %, also im Mittel das Anderthalbfache. Berücksichtigt man aber das Mengenverhältniss zwischen Rindenschicht und Inneres, so ergibt sich, dass die Kartoffeln durch das Schälen nur 0.01 % Stickstoff verlieren, dass die Einbusse an Nährkraft also doch sehr gering ist. (Dietzell, polyt. Journ. 1869, Bd. 193, S. 233.)

	%		%
Runkelrübenblätter	0.32	Biertreber	0.78
Kohlrübe	0.18	Malzkeime	3.68
e. Futterstoffe aus Fabriken.[1])		Kartoffelschlempe	0.24
Weizenkleie	2.24	Rapskuchen	4.85
Roggenkleie	2.32	Buchelölkuchen	3.81
Mittlerer Stickstoffgehalt der wichtigsten Nahrungsmittel:			
Frisches Ochsenfleisch . . .	3.60	Roggenmehl	1.68
Frisches Kalbfleisch	3.45	Schwarzbrod	1.32
Hülsenfrüchte	3.88	Kartoffeln	0.32
Eier	2.25	Gemüse	0.20—0.40
Weizenmehl	1.88	Kuhmilch	0.51

h. Stickstoffgehalt der Waldbäume.

Stickstoffgehalt der grünen Blätter.

Es ist uns bereits bekannt, dass die verschiedenen Pflanzentheile, wie Wurzeln, Stengel, Blätter mit fortschreitender Vegetation, also mit zunehmendem Alter immer ärmer an Stickstoff, d. h. an Eiweissstoffen werden.

Diesem allgemeinen Naturgesetze unterliegen auch die Blätter der Bäume und Sträucher, die in ihrer ersten Entwickelungsperiode im Frühjahr am stickstoffreichsten sind und mit zunehmendem Alter stufenweise bis zum Absterben und Abfallen im Herbst immer ärmer an Stickstoff werden. So enthalten beispielsweise junge Eichen-, Buchenblätter und Lärchennadeln (bei 100° getrocknet) im Mai 4.1 bis 4.6 %, im Herbst (October oder November) dagegen nur 0.8 bis 1.2 % Stickstoff.

Rissmüller[2]) fand in der Trockensubstanz der Blätter einer 20- bis 30jährigen Rothbuche (aus dem botanischen Garten in München)

im Mai	Juni	Juli	August	September	October	November
4.52	3.02	3.08	2.85	2.29	1.92	1.25 % Stickstoff.

Aus dieser Analyse ist die Abnahme des Stickstoffgehalts der Blätter mit dem Alter deutlich zu erkennen. Dem entsprechend ist der Futterwerth der Blätter desto grösser, je jünger sie sind.

Getrocknete grüne Blätter nachstehender Bäume enthielten Ende Juli folgende Stickstoffmengen:[3])

	%
Weisserle	2.84
Winterlinde	2.37

[1]) Unter den Handelsgewächsen zeichnet sich der Tabak durch grösseren Stickstoffgehalt aus; er enthält im frischen Zustande (mit 86 % Wasser) mindestens 1 % Stickstoff.

[2]) Landw. Versuchs-Stationen, 17. Bd. (1874), S. 21 ff.

[3]) Chem. Ackermann 1866, S. 51.

	%
Bergahorn	2.37
Hasel	2.32
Eiche	2.30
Sommerlinde	2.21
Akazie	2.00
Sahlweide	1.97
Ulme	1.87
Vogelbeer	1.81
Esche	1.77
Birke	1.75
Rothbuche	1.70
Aspe	1.61
Schwarzerle	1.46
Weissbuche	1.24
Gesammtmittel	2.00[1])

In den Blättern des Maulbeerbaumes (Morus alba), welche zur Ernährung des Seidenspinners dienen, fanden sich bei 100° getrocknet 2.35 %, in völlig getrockneten Apfelblättern 1,5 % Stickstoff.[2])

Der Stickstoffgehalt des grünen, frischen Baumlaubes kann im Mittel zu 0,87 % angenommen werden; die Coniferen-Nadeln sind nach den Untersuchungen von Fliche und Grandeau etwas stickstoffärmer als die Laubblätter.

Stickstoffgehalt der abgefallenen Blätter (Streumaterialien)

Obigem Gesetze entsprechend müssen die abgefallenen Herbstblätter stickstoffärmer sein, als die grünen lebenden Blätter.

Nach Boussingault[3]) enthalten im Herbst abgefallene, bei 100° getrocknete

Birnbaumblätter	1.60
Eichenblätter	1.57
Pappelblätter	1.17
Akazienblätter	1.56 % Stickstoff.

Nach Schroeder's Analysen (Forst- u. Jagdztg. 1877 (Juliheft) sind in 100 Theilen Trockensubstanz der

---

[1]) Da im Kleeheu und Wiesenheu der mittlere Stickstoffgehalt kaum 2 % beträgt, so folgt, dass das Laubfutter (für Schafe, Ziegen, Rindvieh) mindestens denselben Nährwerth, wie gutes Wiesenheu hat. Man kann annehmen, dass 1 Ctr. Futterlaub 1 Ctr. Wiesenheu ersetzen kann.

[2]) Centrbl. f. Agr.-Chem. 1876, S. 125.

[3]) Boussingault, die Landwirthschaft etc. Deutsch von Gräger. 1851. 2. Bd. S. 86.

Buchenlaubstreu	1.34
Fichtenstreu	1,06
Kiefernstreu	0.91
im Mittel	1.10 %

Stickstoff enthalten.[1])

Am stickstoffreichsten ist somit Buchenlaubstreu, dann folgt Fichtenstreu und zuletzt Kiefernstreu. Kennt man die jährliche Streumenge, so lässt sich leicht berechnen, wieviel Stickstoff alljährlich durch den Blattabfall dem Waldboden pro Hectar zugeführt und wieviel demselben durch Streurechen entzogen wird.

Legt man den mittleren Streuertrag zu Grunde, welcher sich durch die Untersuchungen in Bayern ergeben hat,[2]) so findet man, dass in der jährlichen pro Hectar erzeugten Bodendecke des Waldes folgende Stickstoffmengen enthalten sind:

	Trockene Streu,	darin Stickstoff
Im Buchenwalde . .	3331 kg.	44.34 kg.
„ Fichtenwalde . .	3007 „	31.92 „
„ Kiefernwalde . .	3186 „	28.94 „
Mittel	3175 kg.	35.40 kg.

Die Waldmoose, welche einen wesentlichen Gemengtheil der Nadelstreu bilden, enthalten nach R. Hofmann im lufttrockenen Zustande im Mittel 1.18 %, im trockenen Zustande 1.40 % Stickstoff,[3]) sind also stickstoffreicher als die abgefallenen Blätter und Nadeln des Waldes.

Stickstoffgehalt des Holzes und der Holzsortimente, dann der Rinde, Aeste und Zweige.

Nicht nur in den Blättern, sondern auch im Holze, in der Rinde, den Zweigen sind mehr oder weniger eiweissartige Stoffe enthalten. Stets ist aber der Stickstoffgehalt des Holzes viel geringer als der der Blätter. Da alle organischen Subtanzen unter sonst gleichen Verhältnissen um so leichter und schneller in Zersetzung (Fäulniss, Verwesung) übergehen, je stickstoffreicher sie sind, so muss die Dauerhaftigkeit des

[1]) Krutzsch fand in völlig trockenen abgefallenen Buchenblättern 0.80 bis 1.24, in Eichenblättern 1.05, in Fichtennadeln 1.35, in Lärchennadeln 0.88, in Fichtenzweigen 0.57, in Fichtenzapfen 0.37 % Stickstoff (Chem. Ackersmann, 1866, S. 158 u. 162) Nach E. Wolff's Angaben enthalten im lufttrockenem Zustande Buchenblätter im Herbst 0.80, Eichenblätter 0.80, Fichtennadeln 0.80, Kiefernnadeln 0.50, Heidekraut 1.0 % Stickstoff.

[2]) Ebermayer, die Waldstreu, S. 67.

[3]) Landw. Versuchs-Stat. 1. Bd. S. 270.

Bau- und Nutzholzes u. A. auch vom grösseren oder geringeren Stickstoffgehalte desselben abhängen.

Chevandier untersuchte in den Jahren 1844 und 1846 nicht nur Stammholz mit Rinde, sondern auch Aeste und junge Stämmchen und fand in 100 Theilen der aschenfreien Trockensubstanz im

Kiefernholz	0.76
Tannenholz	1.06
Weidenholz	0.86
Birkenholz	0.84
Eichenholz	0.90
Aspenholz	0.82
Buchenholz	0.87
Hainbuchenholz	0.78
Erlenholz	1.15
Gesammtdurchschnitt	0.88 % Stickstoff

Nach Stöckhard sind in Sägespänen von

Pappelholz	0.71
Kiefernholz	0.53
Fichtenholz	0.67 % Stickstoff enthalten. (Chem. Ackersmann 1869, S. 118), und Boussingault fand in trockenen Sägespänen von
Tannenholz	0.22
Eichenholz	0.72 % Stickstoff.

Diesen Unteruchungen zufolge schwankt der Stickstoffgehalt in den verschiedenen Holzarten im Mittel zwischen 0.5 bis 1 %. Es scheint aber, dass das Holz nur unter günstigen Standortsverhältnissen diesen Stickstoffgehalt erreicht, denn neuere Analysen von Karsten und Schröder ergaben geringere Stickstoffmengen.

Nach Dr. Karsten enthalten 100 Thle. Fichtenholz (ohne Rinde) bei 100 ° getrocknet Stickstoff:

	Frühjahr	Sommer	Herbst	Winter
Innenholz (Kernholz)	0.141	0.265	0.167	0.184
Aussenholz (Splintholz)	0.169	0.261	0.197	0.150
Gesammtholz	0.154	0.259	0.183	0.171

Mittel 0.20 %

Im Sommer gefälltes Holz ist demnach etwas stickstoffreicher als im Winter geschlagenes. Splintholz ist nicht wesentlich stickstoffreicher, als Kernholz, dagegen enthält es nach Ulbricht's Untersuchungen etwa zweimal so viel in Wasser leicht lösliche und extrahirbare Eiweisskörper als das ältere innere Stammholz.

In 100 Theilen des bei 100° getrockneten (unberindeten) Fichtenholzes fand sich in Wasser löslicher Stickstoff:

	Frühjahr	Sommer	Herbst	Winter
Innenholz	0.0023	0.0062	0.0046	0.0080
Aussenholz	0.0052	0.0123	0.0137	0.0150
Gesammtholz . . .	0.0036	0.0090	0.0090	0.0113

Nach Dr. Schröder sind im getrockneten 80jährigen Rothbuchenholz in Brusthöhe durchschnittlich enthalten:

Innen (vom 1. bis 40. Jahresringe) 0.16 % Stickstoff,
Aussen (vom 40. bis 80. Jahresringe) 0.17 % „

Der Stickstoffgehalt der jüngsten 10 Jahresringe beträgt 0.22 %, ist also nicht wesentlich verschieden von dem der inneren älteren Jahresringe.

Ueber die Grösse des Stickstoffgehaltes verschiedener Holzsortimente geben zahlreiche Analysen Aufschluss, welche Schröder mit der Rothbuche, Fichte, Weisstanne und Birke vornahm.[1]) Es ergab sich als

(Siehe Tabelle S. 63.)

Aus den mitgetheilten Zahlen berechnete Schröder mit Hilfe der ermittelten specifischen Gewichte und des Wassergehaltes der betreffenden Holzsortimente nachfolgende Stickstogmengen für 1 Festmeter (Cubikmeter).

1 Festmeter nachstehender Holzsortimente enthält Gramm Stickstoff:

Holzarten	Scheitholz	Knüppelholz	Reisholz
Rothbuche I.	937	1751	2935
Rothbuche II.	766	1086	1665
Birke	1030	1050	2408
Fichte	808	988	3051
Weisstanne	710	719	3669

Eine genauere Betrachtung der bisherigen Untersuchungen über die Grösse und Vertheilung des Stickstoffgehaltes in den verschiedenen Theilen der Waldbäume führt zu folgenden Haupt-Ergebnissen:

1) Am stickstoffreichsten sind jene Organe, die durch regen Lebensprocess und lebhaftes Wachsthum (Neubildung von Zellen) sich auszeichnen: das Cambiumgewebe (zwischen Bast und Holzkörper), die Knospen,

[1]) Forst- u. Jagdzeitung, 1877, Juliheft.

Mittlerer Stickstoffgehalt verschiedener Holzsortimente

in Procenten der Trockensubstanz.

Holzarten	Scheitholz			Knüppelholz			Reisigholz								
							Aeste über 3 cm Durchmesser			Aeste von 3—1 cm. Durchmesser					
	Holz	Rinde	Gesammtscheitholz mit Rinde	Holz	Rinde	Knüppelholz mit Rinde	Holz	Rinde	Berindetes Holz	Holz	Rinde	Berindetes Holz	Aeste von 1—0,5 cm. Durchmesser mit Rinde	Zweige von 0,5 cm. abwärts mit Rinde und Knospen	Gesammtreisholz
Rothbuche I (80jähr.)	0.16	0.56	0.18	0.25	0.80	0,29	0.32	0.82	0.40	0.50	0.91	0.63	0.71	1.63	0.49
Rothbuche II (80jähr.[1])	0.12	0.54	0.14	0.15	0.58	0.18	0.17	0.58	0.22	0.24	0.71	0.32	0.54	0.96	0.28
Birke (50jähr.) . .	0.14	0.40	0.19	0.15	0.37	0.19	0.20	0.52	0.26	0.28	0.73	0.39	0.53	0.83	0.47
Fichte (100jähr.) . .	0.13	0.31	0.16	0.13	0.45	0.19	—	—	—	0.19	0.51	0.27	0.51	—	0.60
Weisstanne (90jähr.)	0.11	0.56	0.17	0.12	0.59	0.18	—	—	—	0.17	0.67	0.32	0.68	—	0.78
Mittel	0.13	0.47	0.17	0.16	0.56	0.20	0.23	0.64	0.29	0.28	0.70	0.39	0.59	1.14	0.52

[1]) Rothbuche II stammte von einer Probefläche, auf welcher länger als 10 Jahre die Streu gerecht worden war.

die jungen Triebe und jungen Blätter im Frühjahr, die dünnen Zweigspitzen, die Wurzelhaare und feinen Faserwürzelchen, ferner die Samen, welche die Bestimmung haben, die jungen Pflänzchen während der Keimperiode zu ernähren.

Die Trockensubstanz der Bucheln enthält 3.04 % Stickstoff und zwar finden sich in der Schale 0.68, im Kern 4.27 %; [1]) in trockenen Kastanien finden sich 2.50 % Stickstoff. Noch stickstoffreicher ist die Trockensubstanz der jungen Baumblätter nach der Knospenentfaltung im Frühjahr, welche im Mittel 4.0—4.6 % Stickstoff enthält. Stickstoffärmer sind die älteren grünen Blätter im Hochsommer (Juli) mit nur 2—2.5 % Stickstoff.

2) Den stickstoffärmsten Theil der Bäume bildet das Stammholz, dessen Stickstoffgehalt im trockenen Zustande durchschnittlich nur 0.17 % beträgt, unter günstigen Verhältnissen aber auch etwas grösser werden kann.

Schon früher ist nachgewiesen worden, dass die elementare Zusammensetzung des trocknen Holzes der verschiedenen Waldbäume nur wenig von einander abweicht; dies gilt noch mehr vom Stickstoffgehalt des Stammholzes, der sehr geringen Schwankungen unterworfen ist.

Das Splintholz ist nicht wesentlich stickstoffreicher als das Kernholz, enthält aber mehr im Wasser lösliche und ausziehbare stickstoffhaltige Eiweissstoffe als dieses. Viel bedeutender sind die Unterschiede in den Blättern der Holzgewächse (S. 58).

Im Holze wie in der Rinde nimmt der Stickstoffgehalt vom unteren Stammende nach oben sehr unbedeutend zu; bei der Rothbuche beträgt diese Zunahme für das berindete Stammholz in der Erstreckung von 6 m nur 0.01 %, beim Knüppelholz in der Erstreckung von 2 m 0.03 %.

3) Die Rinde, sowohl des Stammes als der Aeste, enthält 3—4 mal mehr Stickstoff als das Holz in gleicher Höhe. Dem allgemeinen Gesetze entsprechend nimmt auch bei der Rinde und bei dem Holze der Stickstoffgehalt mit dem Alter ab. Deshalb ist die Rinde und das Holz junger Zweige, dann der Aeste procentisch viel reicher an Stickstoff, als die Stammrinde und das Stammholz.

Ebenso macht sich an der Stammrinde eine Zunahme des Stickstoffgehaltes von der äusseren Borke nach der inneren Bastschichte bemerkbar.

---

[1]) Forst- u. Jagdzeitung, 1877, S. 223.

Das Holz junger Stämme (Stangenholz) ist procentisch stickstoffreicher, als älteres Stammholz.[1])

4) Nachdem das Holz beträchtlich stickstoffärmer ist als die Rinde, muss mit abnehmendem Durchmesser der Holzsortimente eine stetige Zunahme des Stickstoffgehaltes verbunden sein. Die dünnen Zweige sind deshalb am stickstoffreichsten, dann folgen die stärkeren Aeste, hierauf das Knüppelholz und zuletzt das Scheitholz. Der Gesammt-Stickstoffgehalt des Reisigholzes ist durchschnittlich dreimal so gross als der des Scheitholzes.

Da im Herbste vor dem Absterben der Blätter die meisten Eiweissstoffe aus diesen Organen in die Zweige zurückkehren und dort als Reservestoffe abgelagert werden, im Frühjahr aber wieder auswandern, um zur Ausbildung der jungen Triebe und Blätter zu dienen, so muss der Stickstoffgehalt der Zweige im Winter beträchtlich grösser sein als im Frühjahr. In der That hat Desbarres nachgewiesen, dass das Holz junger, entrindeter Zweige von Rhus elegans im Winter 1.5, im Frühjahr nach der Entwickelung der Knospen nur noch 0.35 % Stickstoff enthält.[2])

Wie in den Blättern, so wandern auch in den Aesten und Zweigen der Bäume vor ihrem allmählichen Absterben und Abfallen die meisten Eiweissstoffe in den Baumstamm zurück. Das Lesholz ist deshalb ärmer an Stickstoff als die lebenden Zweige.

5) Durch starke Streunutzung vermindert sich in allen Theilen der Bäume der Stickstoffgehalt beträchtlich (vergl. Rothbuche II. S. 64), d. h. es werden auf nicht geschontem, humusarmem Waldboden weniger stickstoffhaltige Eiweissstoffe gebildet als auf geschontem, humusreichem Boden. Damit hängt offenbar auch die allmählich eintretende Verminderung der Blatt- und Holzproduktion auf nicht geschontem Boden zusammen.

i. Die jährliche Stickstoffproduktion der Wälder bei mittleren Erträgen.

Um ein Bild zu bekommen über die Quantität des Stickstoffes, die im jährlichen Holzzuwachs und in den Blättern der Bäume enthalten ist, berechnete ich unter Annahme mittlerer Erträge die jährliche Stickstoffproduktion für Buchen, Weisstannen, Fichten und Kiefern pro Hectar.

---

[1]) Centrbl. f. Agr.-Chem. 1874, S. 208.

[2]) Desgl. 1879, S. 946.

Diesen Berechnungen liegen folgende Fundamentalzahlen zu Grunde:

Der durchschnittliche Jahreszuwachs wurde den Burckhardt'schen Ertragstafeln III. Bonität entnommen; das Stockholz wurde für Buchen zu 15 %, für Fichten und Weisstannen zu 25 %, für Kiefern zu 20 % der Hauptnutzung veranschlagt; für die Sortimentverhältnisse der Vorerträge wurden bei Buchen die Angaben von Wimmenauer, für Fichten die von Baur benutzt. Als jährliche Durchschnittserträge der Weisstanne würden dieselben wie für die Fichte in Rechnung gebracht. Behufs Umwandlung des jährlichen Holzertrages aus dem Volumen in das Gewicht ist für lufttrockenes Buchenholz als mittleres spec. Gew. 0.70, für Fichtenholz 0.45, für Tanne 0.48, für Kiefernholz 0.52 angenommen worden, und um die Holzmasse im wasserfreien Zustande zu erhalten, wurden 15 % hygroskopisches Wasser in Abrechnung gebracht. Hiernach wiegt

1 cbm	wasserfreies	Buchenholz	595	kg,
1 „	„	Kiefernholz	445	„
1 „	„	Tannenholz	408	„
1 „	„	Fichtenholz	382	„

Als Grösse für die jährlichen Streuanfälle pro Hectar wurden die Durchschnittszahlen verwendet, welche auf den bayrischen Streu-Versuchsflächen gewonnen wurden (vergl. meine „Lehre der Waldstreu", Tab. III). Zur Berechnung der Stickstoffmengen sind die Schröderschen Untersuchungs-Ergebnisse benutzt worden, wornach der mittlere Stickstoffgehalt der Trockensubstanz beträgt

im Buchen-Scheit-, Knüppel- und Stockholz . .	0.25 %
„ gesammten Reisholz	0.50 %
„ Tannen-Scheit-, Knüppel- und Stockholz . .	0.18 %
„ gesammten Reisholz	0.78 %
„ Fichten-Scheit-, Knüppel- und Stockholz . .	0.18 %
„ gesammten Reisholz	0.60 %
für Kiefern die gleichen Durchschnittszahlen wie für Fichten,	
„ Buchenlaubstreu	1.34 %
„ Tannennadelstreu	1.10 %
„ Fichtennadelstreu	1.06 %
„ Kiefernadelstreu	0.91 %

Hieraus berechnet sich nun die jährliche Stickstoffproduktion und das jährliche Stickstoffbedürfniss der Wälder wie folgt:

(Siehe Tabelle S. 67.)

Wir sehen aus dieser Berechnung, dass bei mittlerer Produktion an Holz und Blättern pro Hectar und Jahr

ein	Buchenwald	ca.	51,
„	Weisstannenwald	„	41,
„	Fichtenwald	„	38,
„	Kiefernwald	„	34 kg Stickstoff

zur Erzeugung seiner Eiweissstoffe bedarf.[1])

[1]) Chevandier berechnete den Stickstoffgehalt des jährlichen Holzzuwachses für Buchenwald pro Hectar im Mittel zu 34.5 kg. Dieses bedeutende Stickstoffquantum erklärt sich daraus, dass Chevandier einen zu hohen mittleren Stickstoffgehalt des Buchenholzes (1 %) und einen höheren Durchschnittszuwachs der Berechnung zu Grunde legte.

Die jährliche Stickstoffproduktion der Wälder bei mittleren Erträgen.

Holzbestände und Alter	Jährlicher Durchschnitts-Ertrag															
	Hauptnutzung	davon kommt auf: Scheit- u. Knüppelholz	davon kommt auf: Reisholz	Stockholz	Vorerträge	davon kommt auf: Scheit- u. Knüppelholz	davon kommt auf: Reisholz	Summe d. ganzen Holzmasse: Scheit-, Knüppel- u. Stockholz	Summe d. ganzen Holzmasse: Reisholz	Gewicht der vollkommen trock. Holzmasse: Scheit-, Knüppel- u. Stockholz	Gewicht der vollkommen trock. Holzmasse: Reisholz	Gewicht der trockn. Blätter	Stickstoffgehalt: im Scheit-, Knüppel- und Stockholz	Stickstoffgehalt: im Reisholz	Stickstoffgehalt: in den Blättern	Stickstoffgehalt: Gesammtmenge
	Cubikmeter									Kilogramm						
90 bis 110jährige Buchenbestände	3.80	3.42	0.38	0.75	1.02	0.70	0.30	4.69	0.68	2796.5	416.5	3147	6.99	2.08	42.17	**51.24**
													9.07			
90 bis 110jährige Tannenbestände	5.23	4.86	0.37	1.31	1.47	0.88	0.59	7.05	0.96	2856.0	408.0	2979	5.14	3.18	32.77	**41.09**
													8.32			
90 bis 110jährige Fichtenbestände	5.23	4.86	0.37	1.31	1.47	0.88	0.59	7.05	0.96	2674.0	382.0	2872	4.81	2.29	30.44	**37.54**
													7.10			
80jährige Kiefernbestände . . .	3.60	3.35	0.25	0.71	1.25	0,81	0.44	4.87	0.69	2167.0	307.0	3138	3.90	1.84	28.56	**34.30**
													5.74			

Zum jährlichen Holzzuwachs sind pro Hectar im Mittel nur 7.5 kg, zur Erzeugung der Blätter aber 33.5 kg Stickstoff nothwendig. Durch die Holzproduktion wird daher dem Boden nur wenig Stickstoffnahrung entzogen, weit mehr, etwa die vierfache Menge, ist zur Bildung der Blätter nothwendig.

Die meiste Stickstoffnahrung beanspruchen die Buchen, dann folgen die Weisstannen, die Fichten und zuletzt die Kiefern.

Dieses Resultat steht in voller Uebereinstimmung mit der praktischen Erfahrung, dass Buchen und Weisstannen nur auf humusreichem Boden sich normal und kräftig entwickeln. An die Buchen reihen sich bezüglich des Stickstoffbedürfnisses andere Laubhölzer, wie Eschen, Ulmen, Ahorne, Eichen an, die aber noch näher untersucht werden müssen.

Auch Schröder[1]) berechnete mit Hilfe der Pressler'schen Ertragstafeln den Stickstoffgehalt des jährlichen durchschnittlichen Holzzuwachses für III. Bonität und fand im Kilogramm pro Hectar:

	I.	II.[2])	Mittel
für Buchenwald (geschont) . . .	9.30	11.41	10.34
„ „ (nicht geschont) .	6.64	7.55	7,10
„ Birkenwald	6.85	7.59	7.22
„ Fichtenwald	12.01	14.39	13.20
„ Tannenwald	11.61	14.91	13.26
Mittlerer Stickstoffgehalt des jährlichen Holzzuwachses .			10.22

Meine Berechnungen ergaben nach Obigem

für Buche . . . 9.07,
„ Tanne . . . 8.32,
„ Fichte . . . 7.10 kg.

Die Differenzen beider Berechnungen rühren hauptsächlich davon her, dass die Pressler'schen Tafeln durchgehends höhere Erträge verzeichnen als die Burkhardt'schen.

Als mittleren Stickstoffgehalt der jährlich fallenden Blätter und Nadeln nahm Schröder 35.40 kg pro Hectar an, so dass nach seiner Berechnung der Wald bei mittleren Erträgen pro Jahr und Hectar an Stickstoff producirt:

im Holzzuwachse . . . 10.22 kg,
in den Blattabfällen . . 35.40 „
in Summa 45.62 kg.

[1]) Forst- und Jagdzeitung, 1877, Juliheft.

[2]) I. bezieht sich auf das in den Pressler'schen Tafeln angegebene Minimum von Reisholz und Knüppelholz, II. dagegen auf das Maximum.

Diese Untersuchungen über die Stickstoffproduktion der Holzgewächse weisen unzweifelhaft darauf hin, dass bei der Beurtheilung der Frage, welche Ansprüche die Waldbäume an den Boden machen, nicht nur der Feuchtigkeitsgehalt und die Menge der assimilirbaren Mineralstoffe, sondern vor Allem auch der Gehalt des Bodens an Stickstoffnahrung (an Ammoniak- und salpetersauren Salzen) berücksichtigt werden muss. Die Quellen der Stickstoffnahrung werden wir später bei einer anderen Gelegenheit ausführlich besprechen. Hier sei nur erwähnt, dass kein Nahrungsmittel von der Natur in so geringer Menge dargeboten wird, als die erwähnten Stickstoffverbindungen, die deshalb auch unter allen Nährstoffen den grössten Werth haben. Ein Theil derselben wird durch die wässerigen Niederschläge (Regen, Schnee, Thau) aus der Atmosphäre dem Boden zugeführt, der grösste Theil wird aber erst im Boden aus den stickstoffhaltigen Bestandtheilen (Eiweissstoffen) der humusbildenden Stoffe erzeugt, welche bei ihrer Zersetzung Ammoniak- und salpetersaure Salze (Nitrate) liefern. Je grösser daher der Humusgehalt eines Bodens ist, desto reicher ist er an Stickstoffnahrung.

Da die Pflanzen nicht im Stande sind, den freien ungebundenen Stickstoff der Atmosphäre zu assimiliren und als Nahrungsmittel zu verwerthen, so steht ihnen auf humusfreiem Boden nur jene Stickstoffnahrung zur Verfügung, welche sie durch die wässerigen Niederschläge aus der Luft zugeführt erhalten.

Wie gross diese Menge ist, lässt sich durch Messung der Niederschlagsmengen und durch Untersuchung des Meteorwassers auf seinen Gehalt an Ammoniak- und salpetersauren Salzen ermitteln. Solche Untersuchungen wurden bereits durchgeführt und es ergab sich, dass im gefallenen Regen- und Schneewasser pro Jahr und Hectar folgende Stickstoffmengen enthalten sind:

Nach Way zu Rothamsted (England) . .	9.00 kg	Mittel dreijähriger Beobachtungen.
„ Pincus in Insterburg (Ostpreussen)	7.10 „	
„ Peters in Kuschen (Posen) . . .	2.70 „	
„ Ulbricht in Regenwalde (Pommern)	13.90 „	
„ Krocker in Proskau (Oberschlesien)	23.30 „	
In Dahne (Brandenburg)	7.40 „	
In Ida Marienhütte (Niederschlesien) . .	13.10 „	
Nach Bechi in Florenz u. Vallombrosa .	12.90 „	
„ Barral in Paris	19.22 „	
Im Durchschnitt . .	12.70 kg.	

Auf Grund dieser und neuerer Untersuchungen von Frankland zu Rothamstedt, von Boussingault im Elsass, von Marié Davy in Montsouris kann man annehmen, dass 1 Hectar Land durch Schnee und Regen

alljährlich durchschnittlich 10—12 kg Stickstoff in Form von Ammoniak- und salpetersauren Salzen empfängt. Von diesen Nahrungsmitteln verliert aber der Boden beständig wieder einen Theil durch die salpetersauren Salze, welche theils mit dem Wasser in den Untergrund sickern, theils durch das Drainirungswasser entfernt werden, so dass auf humusfreiem Boden nicht einmal obige 10—12 kg Stickstoff für die Ernährung der Pflanzen zurückbleiben.

Die angeführten Daten lassen aber erkennen, dass an verschiedenen Orten die Stickstoffzufuhr nicht gleich ist. Es erklärt sich dies leicht, wenn man berücksichtigt, dass nicht nur der Gehalt der Luft an Ammoniak- und salpetersauren Salzen Schwankungen unterliegt, sondern dass auch die Menge der Niederschläge an verschiedenen Orten sehr ungleich ist. Ganz genau lässt sich überhaupt die Stickstoffmenge, welche die Atmosphäre in Form von Ammoniak und Salpetersäure den Pflanzen darbietet, nicht bestimmen, weil sich diejenigen Mengen, welche durch Thau und Nebel in den Boden gelangen, oder welche der Boden durch Absorption von Ammoniak direct aus der Luft aufnimmt, bis jetzt der Berechnung entziehen.

Durch Feldversuche, die in Rothamstedt (England) viele Jahre hintereinander mit verschiedenen Culturgewächsen angestellt wurden, hat sich aber das bedeutungsvolle Resultat ergeben, dass auf ungedüngtem Boden in den jährlichen Ernten pro Hectar weit mehr Stickstoff enthalten ist, als durch die jährlichen Niederschläge zugeführt wird. So lieferten im Durchschnitt pro Jahr und Hectar:

Weizen in 22 Jahren ohne jeden Dünger . .	23	kg	Stickstoff,
Gerste „ 24 „ „ „ „ . .	20.4	„	„
Wurzelgewächse (Turnips, Zuckerrüben) in 31 Jahren mit Mineraldünger	29.9	„	„
Hülsenfrüchte (Bohnen) in 24 Jahren ohne jeden Dünger	35.0	„	„
Wiesenpflanzen (Gräser und Klee gemischt) in 20 Jahren ohne jeden Dünger	37.4	„	„

Ein interessantes Beispiel von Stickstoff-Ertrag ist das folgende: Es wurde in Rothamsted, nachdem 6 Körner-Ernten nach einander bei alleiniger künstlicher Düngung gezogen waren, das so behandelte Feld getheilt und 1873 auf der einen Hälfte Gerste, auf der anderen Klee gezogen. Die Gerste ergab 41.8 kg Stickstoff pro Hectar, aber die drei Kleeschnitte ergaben 169.4 kg. Im nächsten Jahre folgte auf beiden Hälften Gerste. Auf der Hälfte, wo vorher Gerste gewachsen und 41.8 kg Stickstoff pro Hectar ergeben hatte, wurde nun 43.5 kg erhalten, dort aber, wo vorher Klee gezogen war und 169.4 kg Stickstoff ergeben hatte, gab die folgende Gerste 77.7 kg oder 35.9 kg mehr nach der Ausführung von 169.4 kg durch den Klee als nach der Entnahme von nur 41.8 kg in der Gerste.

Weder bei Weizen noch bei Gerste vermehrte Mineraldünger wesentlich den Ertrag an Stickstoff, bei Bohnen und Klee (Hülsenfrüchten) wurde durch Anwendung von kalihaltigem Mineraldünger (ohne Stickstoff) der Stickstoffertrag pro Jahr um ca. 6 kg erhöht. Ohne Zufuhr von Stickstoffdünger trat aber bei allen Gewächsen eine continuirliche Abnahme der Ernte- und Stickstofferträge namentlich in den späteren Jahren ein, selbst bei hinreichender Zufuhr von verwerthbaren Mineralstoffen. Gleichzeitig wurde im Boden eine Abnahme im Procentgehalt des Stickstoffs nachgewiesen.[1]) Volle Erträge konnten nur erzielt werden, wenn passender stickstoffhaltiger Dünger dem Boden zugeführt wurde.

Woher stammt nun diese verhältnissmäsig grosse Stickstoffmenge, welche auf ungedüngtem Boden in den Ernten gefunden wird? Die Niederschläge allein können sie nicht liefern, es muss daher noch eine andere Stickstoffquelle vorhanden sein.

Hierüber wurden schon verschiedene Hypothesen aufgestellt, die wir später näher besprechen werden. Nach Gilbert sind im angeschwemmten Lande (Diluvial- und Alluvialboden) schwer zersetzbare stickstoffhaltige Substanzen enthalten, welche als Stickstoffquelle zu betrachten sind, indem sie durch allmählige Zersetzung Ammoniak- und salpetersaure Salze erzeugen. Ohne Zweifel liefern aber auch die nach den Ernten im Boden zurückbleibenden Wurzeln Material zur Bildung von stickstoffhaltigen Nahrungsmitteln. Besonders werthvoll sind in dieser Beziehung die Wurzelrückstände der Leguminosen. Wie bedeutend die Stickstoffzufuhr durch dieselben sein kann, ergibt sich aus Untersuchungen von E. Wein, der kürzlich nachgewiesen hat, dass Lupinen — zur Zeit des Schotenansatzes abgeschnitten — durch ihre Wurzelrückstände pro Hectar ca. 27 kg Stickstoff (und 10 kg Phosphorsäure) liefern, wenn auf den Quadratmeter 50 Pflanzen gerechnet werden.[2]) Aehnlich verhalten sich die Wurzeln von Klee, Bohnen und anderen blattreichen Hülsenfrüchten, die als bodenverbessernde Gewächse dieselbe Bedeutung haben, wie im Walde die blattreichen Rothbuchen, Tannen und Fichten, welche hauptsächlich durch ihre Blattabfälle den Boden an Stickstoffnahrung bereichern.

Auf humusfreiem Boden sind die Bäume nur auf jene Stickstoffnahrung angewiesen, welche sie durch die Niederschläge aus der Atmosphäre erhalten, dann etwa noch auf den Vorrath an stickstoffhaltigen Substanzen, welcher im angeschwemmten Boden enthalten ist. Dieser Stickstoffvorrath ist aber bald erschöpft, wenn Streunutzung stattfindet. In diesem Falle ist der Wald ausschliesslich auf die erst genannte Stickstoffquelle angewiesen, die nach

---

[1]) Aus einem Vortrage von J. H. Gilbert in der chemischen Section der British Association (Naturforscher 1880, No. 48, S. 451).

[2]) Landw. Versuchs-Stat. 26. Bd. (1880), S. 191.

obigen Ausführungen über den Stickstoffgehalt der Waldbäume zwar für die jährliche Holzbildung, aber nicht für die Blattproduktion genügend ist. Der volle Stickstoffbedarf des Waldes kann daher nur durch die abgefallenen Blätter und Nadeln gedeckt werden. Diese Abfälle bilden nach ihrem Uebergang in Humus den natürlichen Stickstoffdünger des Waldes, für dessen Erhaltung und Ansammlung bis zu einem gewissen Grade der Forstmann alle Sorgfalt zu verwenden hat.

Selbst auf mineralisch kräftigem Boden kann kein ergiebiger Holzzuwachs eintreten, wenn ihm der Stickstoffdünger, d. h. die Bodendecke entzogen wird und dadurch die erforderliche Humusmenge fehlt. Weder die Mineralsalze des Bodens, welche sonst die Vegetation so sehr fördern, noch die klimatischen Verhältnisse können den Stickstoffdünger des Waldes ersetzen. Je stickstoffreicher die Bodendecke des Waldes ist, desto mehr trägt sie zur Erhöhung der Fruchtbarkeit des Waldbodens bei. Deshalb bildet den besten Walddünger das Buchenlaub, welches alle anderen Abfälle, namentlich aber die Kiefernadeln, bedeutend übertrifft. Ferner spielt auch die Moosdecke in den Nadelholzbeständen als Stickstoffdünger eine wichtige Rolle (S. 61).

Die verschiedenen Arten von Stroh enthalten, wie oben erwähnt, nur 0.4 — 0.6, im Mittel 0.53 % Stickstoff, sind also beträchtlich stickstoffärmer als die Waldstreu und das Moos.

In diesem grösseren Stickstoffgehalte der Waldbodendecke liegt vorzugsweise ihr Werth als Düngemittel. Es erklärt sich damit, warum mit hartnäckiger Zähigkeit immer wieder das Verlangen nach Waldstreu sich geltend macht. Wenn wir aber bedenken, welchen grossen Werth die Waldbodendecke als Stickstoffdünger und Mineraldünger, dann als Kohlensäurequelle und Feuchtigkeitserhalter, endlich als Verbesserungsmittel der physikalischen Beschaffenheit des Bodens hat, so ist einleuchtend, dass der Wald auf's Höchste geschädigt werden muss, wenn die Bodendecke durch Streunutzung entfernt wird.

Schon in meinem Buche „Lehre der Waldstreu etc." habe ich hervorgehoben, dass für den Forstbetrieb eine künstliche Bereicherung des Bodens an stickstoffhaltigen Stoffen vollständig entbehrlich ist, wenn aus dem Walde nur das stickstoffarme Holz entfernt, die stickstoffreichen Blatt- und Nadelabfälle aber dem Boden belassen werden und durch Beschattung des Bodens für Erhaltung des Humus Sorge getragen wird. Es finden dann die Holzgewächse auch zu ihrer kräftigsten Entwicklung hinreichende Mengen von Stickstoffnahrung vor. Fehlt aber in Folge starker Streunutzungen der erforderliche Humus und damit die nothwendige Stickstoffnahrung, so wird selbst auf mineralisch kräftigem Boden der Zuwachs so lange gering bleiben, bis durch Herstellung des Bestandsschlusses und

Erhaltung der Bodendecke die Humusansammlung wieder einen gewissen Grad erreicht hat.

k. Die jährliche Stickstoffproduktion des Ackerfeldes.

Um die Stickstoffproduktion des Waldes mit der des Ackerfeldes vergleichen zu können, muss der Stickstoffgehalt der jährlichen Ernten bekannt sein. Bei guter Ernte enthalten die Erträge pro Hectar durchschnittlich folgende Stickstoffmengen:[1])

Raps	65.2 kg
Weizen	62.4 „
Kartoffeln	60.9 „
Hafer	65.8 „
Roggen	51.8 „
Gerste	43.2 „
Rothklee (180 Ctr.)	95.8 „
Im Mittel	64.18 kg.

Für mittlere Erträge hat Boussingault[2]) bei mehreren Fruchtfolgen folgende Stickstoffmengen pro Hectar gefunden:

Jahr	Fruchtfolge 1.	Stickstoff kg	Fruchtfolge 2.	Stickstoff kg	Fruchtfolge 3.	Stickstoff kg
Erstes Jahr	Kartoffeln . .	46.3	Runkelrüben . .	53.9	Kartoffeln . .	46.3
Zweites Jahr	Weizen	26.4	Weizen . . .	23.3	Weizen	26.4
	Weizenstroh .	9.0	Weizenstroh .	8.0	Weizenstroh .	9.0
Drittes Jahr	Klee (als Heu)	84.6	Klee (als Heu)	84.6	Klee (als Heu)	84.6
Viertes Jahr	Weizen . . .	32.6	Weizen	32.6	Weizen . . .	32.6
	Weizenstroh .	11.2	Weizenstroh .	11.2	Weizenstroh .	11.2
	Stoppelrüben nachgeerntet	12.2	Stoppelrüben nachgeerntet	12.2	Stoppelrüben nachgeerntet	12.2
Fünftes Jahr	Hafer	23.3	Hafer	23.3	Erbsen gedüngt	41.9
	Haferstroh . .	5.1	Haferstroh . .	5.1	Erbsenstroh .	56.6
Sechstes Jahr	—	—	—	—	Roggen	23.7
					Roggenstroh .	9.1
	Summa	250.7		254.2		353.6
somit jährl. durchschnittlich		50.1		50.8		58.9
im Gesammt-Mittel				**53.3**		

[1]) A. Graf zu Lippe-Weissenfeld „Nährstofftabelle", Berlin 1871.

[2]) Boussingault, a. a. O. Bd. II. S. 184.

Bei den bezeichneten Fruchtfolgen wurden pro Hectar jährlich in den Ernten durchschnittlich 53.3 Kilo Stickstoff abgelagert; es ist dies aber nicht der gesammte producirte Stickstoff, denn der in den Ernterückständen (Wurzeln, Stoppeln) enthaltene ist hierbei nicht in Rechnung gebracht worden. Mit Einrechnung dieser würde sich der mittlere Stickstoffgehalt nach Boussingault auf mindestens 60 kg erhöhen.

Prof. Dr. Thaer hat auf einem Versuchsfelde in der Nähe der Stadt Giessen vom Jahre 1872—1878 der Reihe nach Gerste, Kartoffeln, Hafer, Kartoffeln, Gerste, Erbsen, Weizen gebaut und in diesen 7 Jahren auf 1 hessischen Morgen bei mittlerem Ertrag an Korn, Stroh und Kartoffeln in Sa. 198.69 Pfd. Stickstoff erhalten. Der Boden empfing in den 7 Jahren in Form von Dünger (Peruguano, Ammoniaksuperphosphat, Griesheimer Guano) 89.5 Pfd. Stickstoff Hiernach hat 1 Hektar des Bodens (lehmiger Sand) pro Jahr in der Ernte durchschnittlich 56.8 Kilo Stickstoff geliefert.[1]) Aus diesen unter verschiedenen Verhältnissen und an verschiedenen Orten ausgeführten Untersuchungen geht hervor, dass sich bei mittlerer Produktion in den Ernten des Ackerfeldes pro Hectar und Jahr durchschnittlich 58—60 Kilo Stickstoff ansammelt.[2])

Vergleichen wir damit die Stickstoffproduktion des Waldes (in Buchenbeständen 51, in Tannen 41, Fichten 38, Kiefern 34 Kilo), so ist ersichtlich, dass die landwirthschaftlichen Culturpflanzen auf einer bestimmten Bodenfläche mehr stickstoffhaltige Stoffe erzeugen, als der Wald, der dagegen mehr Kohlenstoff in seinem Körper ablagert (S. 53). Der Stickstoffbedarf der Buchenbestände ist aber nicht viel geringer als der der meisten landwirthschaftlichen Culturpflanzen. Nur Erbsen, Klee, überhaupt die blattreichen Hülsenfrüchte beanspruchen fast die doppelte Menge Stickstoff als der Wald, die Halmfrüchte dagegen stehen hinsichtlich ihres Stickstoffbedürfnisses dem Walde sehr nahe. Da der Ackerboden durch die Ernterückstände (Wurzeln, Stoppeln) weniger stickstoffhaltige Pflanzenreste empfängt, als der Waldboden durch die Laub- und Nadel-Abfälle, so reicht für die Cultur der landwirthschaftlichen Nutzpflanzen die durch die Niederschläge zugeführte und in anderer Weise aus der atmosphärischen Luft stammende Stickstoffnahrung noch weniger aus, als für den Wald. Man ist daher gezwungen, dem Ackerboden von Zeit zu Zeit stickstoffhaltigen Dünger künstlich einzuverleiben, wenn reichliche Ernten erzielt werden sollen.

---

[1]) Landw. Versuchs-Stationen, 23. Bd. (1879) S. 380.

[2]) Die Getreidearten, Weizen, Gerste, Hafer, sowie alle anderen Gramineen entziehen dem Boden wenig Stickstoffnahrung, mehr die Wurzelgewächse und am meisten die Leguminosen, wie Bohnen, Klee u. s. w. Dennoch sind die Cerealien sehr dankbar für stickstoffhaltige Düngung, während das Wachsthum der Leguminosen mehr durch kalihaltigen Mineraldünger als durch directe Stickstoffzufuhr begünstigt wird.

Stickstoffgehalt der wichtigsten Düngemitttel. Mit Hülfe nachstehender Tabelle kann man leicht die Stickstoffmenge berechnen, welche durch irgend eine Düngung in den Boden gebracht wird.

Es enthalten im Mittel Procente Stickstoff:

Schwefelsaures Ammoniak	20.0
Chilisalpeter	15.5
Getrocknetes Blut	11.8
Hornmehl und Hornspäne	10.2
Peruguano	9.4
Norwegischer Fischguano	8.5
Wollabfälle	5.2
Knochenmehl	3.8
Maikäfer, frisch	3.5
Steinkohlenruss	2.4
Poudrette	1.8
Holzruss	1.3
Seegras, lufttrocken	1.4
Gerbereiabfälle	1.4
Menschliche Fäces, frisch[1])	1.0
Meuschlicher Urin, frisch	0.60
Gemenge beider	0.70
Frischer Mist von	
Tauben	1.76
Hühnern	1.63
Enten	1.00
Gänsen	0.55
Frischer Mist (mit Streu) vom	
Schaf	0.83
Pferde	0.58
Rindvieh	0.34
Schwein	0.45
Gewöhnlicher Stallmist, frisch	0.45
mässig verrottet	0.50
stark verrottet	0.58
Mistjauche	0.15

[1]) Der Stickstoffgehalt der festen und flüssigen Auswurfstoffe von Menschen und Thieren wechselt sehr und hängt hauptsächlich von der Güte, d. h. von der Grösse des Stickstoffgehalts der Nahrungsmittel und Futterstoffe ab.

Der Handelspreis eines stickstoffhaltigen Düngemittels lässt sich annähernd berechnen, denn 1 Pfund (1/2 Kilo) desselben kostet:[1])

in Form von Ammoniak und Salpetersäure, oder in leicht löslichen und zersetzbaren Stoffen, wie im trockenen und gepulverten Blut, Peruguano und in dem reinen Urat	1.10 Mk.
im feinen gedämpften Knochenmehl, Fischguano, in der Poudrette und allen besseren Sorten von Kunstguano . .	1.00 „
im gewöhnlichen, gesiebten Kuochenmehl, Hornmehl und Wollstaub	0.80 „
in der Form grober Knochensplitter und Graupen, in Hornspänen, wollenen Lumpen, im Menschenkoth und Harn, Stalldünger, Gerberei- und sonstigen Fabrikabfällen, Waldstreu, Stroh etc.	0.60 „

7. Erkennung und quantitative Bestimmung der Elementarbestandtheile der Pflanzen.

Erkennung des Kohlenstoffs in einer organischen Verbindung. Wir besitzen höchst einfache Mittel, um die Gegenwart des Kohlenstoffs in einem organischen Körper nachzuweisen:

a. Man braucht nur irgend eine nicht flüchtige Substanz, z. B. Holz, Zucker, Stärkemehl, Eiweiss, Fleisch u. dergl. bei mangelhaftem Luftzutritt oder bei Luftabschluss zu erhitzen: es erfolgt stets eine Verkohlung und Schwärzung des betreffenden Körpers von ausgeschiedener Kohle. Die Gewinnung von Holzkohle aus Holz gründet sich auf eine Verkohlung im Grossen, die sowohl in Meilern, als in Holzgas- und Holzessigfabriken durchgeführt wird.

Bei solchen organischen Verbindungen, die durch Erwärmen ohne Zersetzung sich verflüchtigen, lässt sich die Abscheidung von Kohle dadurch bewirken, dass man ihre Dämpfe durch glühende Röhren leitet.

b. Alle organischen Verbinduugen müssen wegen ihres Kohlenstoffgehaltes bei ihrer Verbrennung (Oxydation) Kohlendioxyd (Kohlensäure) liefern. Die Verbrennung kann geschehen durch Einwirkung von freiem Sauerstoff oder durch Stoffe, die leicht Sauerstoff abgeben, wie Kupferoxyd, chromsaures Blei u. s. w. Mengt man daher die fragliche Substanz in einer Glasröhre mit Kupferoxyd und erhitzt sie zum Glühen, so entwickelt sich Kohlensäure, die in Kalk- oder Barytwasser geleitet,

[1]) Wolff, prakt. Düngerlehre, 5. Aufl. S. 202.

durch den gebildeten weissen Niederschlag (von kohlensaurem Kalk oder kohlensaurem Baryt) leicht erkannt wird.

c. Giesst man in ein Becher- oder Cylinderglas etwas concentrirte Schwefelsäure und mischt dazu unter Umrühren Sägespäne oder feingepulverten Zucker, so scheidet sich ebenfalls Kohle aus, indem die Schwefelsäure den genannten Stoffen den Wasserstoff und Sauerstoff (als Wasser) entzieht. Der Zucker fängt an zu schwellen und eine grosse Menge locker zusammenhängende Kohle steigt aus dem Gefässe empor. Holz schwärzt sich schon, wenn man einen Span in concentrirte Schwefelsäure taucht.

Erkennung des Wasserstoffs in organischen Substanzen.

Der Wasserstoff einer organischen Verbindung gibt sich dadurch zu erkennen, dass beim Glühen der vollkommen getrockneten Substanz in einer Glasröhre mit Kupferoxyd der Wasserstoff zu Wasser verbrennt, welches sich an den kälteren Theilen des Apparates in Tropfen absetzt.

Da alle unsere Brenn- und Leuchtmaterialien, wie Kerzen, Holz, Petroleum, Leuchtgas, Steinkohlen u. s. w. neben Kohlenstoff stets Wasserstoff enthalten, so bildet sich bei ihrer Verbrennung ausser Kohlensäure auch Wasserdampf. Diese beiden Verbrennungsprodukte gehen als unsichtbare Gase und Dämpfe in die Luft über.

Nachweis des Stickstoffs in organischen Substanzen.

Die Anwesenheit von Stickstoff in einer organischen Substanz lässt sich auf verschiedene Weise erkennen.

a. Stoffe, welche einigermassen viel Stickstoff enthalten, z. B. Wolle, Eiweiss, Käse, verbreiten beim Verbrennen oder Erhitzen einen unangenehmen Geruch nach verbrannten Federn oder verbranntem Horn.

Erhitzt man die stickstoffhaltige Substanz in einer trockenen Proberöhre und hängt in die obere Oeffnung ein mit desillirtem Wasser angefeuchtetes Curcumapapier oder befeuchtetes rothes Lakmuspapier, so wird ersteres durch gebildetes Ammoniak gebräunt, letzteres gebläut.[1]) Ist dagegen der fragliche Körper stickstofffrei, so bilden sich beim Erhitzen in einer Proberöhre Dämpfe, die wegen ihres Gehaltes an Essigsäure sauer reagiren und angefeuchtetes blaues Lakmuspapier roth färben.

---

[1]) Bläst man den Rauch einer Cigarre auf ein angefeuchtetes rothes Lakmuspapier, so wird es blau — ein Beweis, dass der Tabak reich ist an stickstoffhaltigen Eiweissstoffen, die beim Verbrennen kohlensaures Ammoniak liefern, das alkalisch reagirt.

Stickstoffhaltige Körper liefern somit beim Erhitzen alkalisch reagirende, stickstofffreie dagegen sauer reagirende Dämpfe.

b. Vermengt man die gepulverte stickstoffhaltige Substanz, z. B. etwas Brodkrume, mit Natronkalk (einer Mischung von Aetznatron mit Kalkhydrat) und erhitzt das Gemenge in einer trockenen Proberöhre, so wird das Hydratwasser zerlegt, der Wasserstoff verbindet sich mit dem Stickstoff zu Ammoniak, der Sauerstoff dagegen mit dem Kohlenstoff zu Kohlensäure und mit dem Wasserstoff zu Wasser; das gebildete Ammoniak entweicht und gibt sich durch die alkalische Reaktion, dann dadurch zu erkennen, dass sich um einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab weisse Nebel von Salmiak bilden, wenn man denselben an die obere Oeffnung der Probirröhre hält. Hängt man einen mit salpetersaurer Quecksilberoxydullösung befeuchteten Papierstreifen in die Röhre, so wird er durch ammoniakalisches Quecksilberoxydul geschwärzt.[1])

c. Erhitzt man die getrocknete Substanz mit Kalium oder Natrium in einer vollkommen trockenen engen Proberöhre, behandelt den Rückstand nach völligem Verbrennen des Metalls mit wenig Wasser, filtrirt, versetzt die filtrirte Lösung mit einer etwas eisenoxydhaltigen Eisenvitriollösung, lässt ein wenig digeriren und fügt dann Salzsäure im Ueberschuss hinzu, so entsteht eine blaue Färbung oder ein blauer Niederschlag von Ferrocyanideisen (Berliner Blau).

Dieses sehr empfindliche Verfahren gründet sich darauf, dass beim Glühen einer stickstoffhaltigen organischen Substanz mit Kalium Cyankalium sich bildet, das mit überschüssiger Salzsäure versetzt und in Berührung mit einer Eisenoxyduloxydlösung Ferrocyanideisen (Berliner Blau) liefert.

Nachweis von Schwefel in organischen Substanzen. Schwefel kann in organischen Verbindungen, z. B. in Haaren, Federn, Wolle, Horn, Eiweiss u. dergl., am sichersten dadurch nachgewiesen werden, dass man den betreffenden Körper mit kohlensaurem Natron und Salpeter innig mischt, die Masse glüht, den geschmolzenen Rückstand mit Wasser auslaugt und die Lösung, nach vorgängigem Ansäuern mit Salzsäure, mit Chlorbaryum versetzt, wodurch ein weisser Niederschlag von schwefelsaurem Baryt entsteht. Durch das Glühen mit kohlensaurem Natron und Salpeter wird der Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt, die in Verbindung

[1]) Zerkleinerte Erbsen, Bohnen, überhaupt alle Hülsenfrüchte liefern wegen ihres beträchtlichen Gehaltes an Eiweisstoffen stark alkalisch reagirende Dämpfe, wenn man sie mit Natronkalk vermischt in einer Proberöhre erhitzt.

mit Alkalimetallen als schwefelsaures Salz in Lösung übergeht, das auf Zusatz von Chlorbaryum unlöslichen schwefelsauren Baryt (Baryumsulfat) liefert.

Flüssigkeiten oxydirt man durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure oder durch ein Gemisch von Salpetersäure und Kaliumchlorat. Werden schwefelhaltige organische Substanzen mit etwas Kalihydrat geschmolzen, so bildet sich Schwefelkalium, welches auf einem Silberblech einen schwarzen Fleck von Schwefelsilber bildet.

Viele schwefelhaltige Verbindungen, z. B. Eiweiss, entwickeln beim Kochen mit starker Kalilauge und Uebersättigen mit einer Säure Schwefelwasserstoffgas, das Bleipapier schwärzt. (Bildung von Schwefelblei.)

Der Sauerstoffgehalt organischer Körper wird in der Regel nicht direkt nachgewiesen, sondern ergibt sich bei der quantitativen Bestimmung der übrigen Elementarbestandtheile aus dem Verluste.

Quantitative Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffgehaltes organischer Stoffe.

Die Methode, deren man sich bedient, die Gewichtsmengen der in einer organischen Verbindung enthaltenen Elemente zu ermitteln, ist unter dem Namen „Elementaranalyse“ bekannt.

Welchen grossen Werth letztere speciell auch für den Forst- und Landwirth hat, geht schon daraus hervor, dass wir dadurch Kenntniss über die quantitative Zusammensetzung der verschiedenen organischen Bestandtheile des Pflanzen- und Thierkörpers und seiner einzelnen Theile, des Holzes, der Blätter, des Fleisches etc. erhalten.

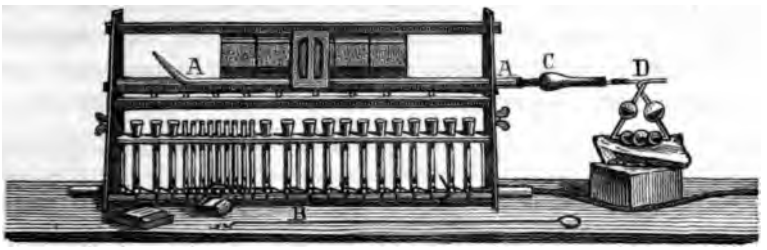
Auf eine genaue Beschreibung der Methode einzugehen, ist hier nicht der Ort, für unseren Zweck genügt es, wenn wir die Principien besprechen, auf welche sich die Elementaranalyse gründet.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs einer organischen Substanz beruht darauf, dass man eine bestimmte Menge des vollkommen getrockneten Körpers in einer schwer schmelzbaren Glasröhre (Verbrennungsröhre) mit einem Körper glüht, der in der Hitze leicht Sauerstoff abgibt, wie Kupferoxyd oder chromsaures Blei, und häufig noch mit Anwendung eines Stromes von reinem Sauerstoffgas so vollständig verbrennt, dass sämmtlicher vorhandene Kohlenstoff in Kohlensäure (CO_2), sämmtlicher Wasserstoff in Wasser (H_2O) umgewandelt wird. Fängt man die beiden Verbrennungsprodukte getrennt in besonderen Apparaten, die Kohlensäure in dem mit Kalilauge gefüllten Liebig'schen Kugelapparat, das Wasser in einer Chlorcalciumröhre auf und bestimmt deren Gewichtszunahme, so kann man aus der gebildeten Kohlensäure leicht den Kohlenstoff und aus dem Wasser den Wasserstoffgehalt berechnen, indem in 44

Gewichtstheilen Kohlensäure stets 12 Gewichtstheile Kohlenstoff, in 18 Gewichtstheilen Wasser 2 Gewichtstheile Wasserstoff enthalten sind. Auf einfache Weise kann man dann auch die procentische Zusammensetzung des betreffenden Körpers berechnen.

Eine genaue Methode zur direkten **Bestimmung des Sauerstoffs** fehlt bisher noch; man findet die Menge desselben dadurch, dass man alle sonstigen Elemente der Verbindung ermittelt und das Gewicht derselben vom Gewicht der analysirten Substanz abzieht; der Unterschied gibt das Gewicht des Sauerstoffs. Ist die Summe des Gewichts der gefundenen Elemente nach Abzug etwa vorhandener Asche gleich dem Gewichte der analysirten Substanz, so enthält letztere keinen Sauerstoff, ist die Summe kleiner als das Gewicht der verbrannten organischen Substanz, so war noch Sauerstoff vorhanden. Somit ergibt sich der Sauerstoffgehalt immer aus dem Verluste.

Zur Ausführung einer solchen Elementaranalyse wird die vorher vollkommen getrocknete und gepulverte, genau abgewogene Substanz (ungefähr 0.3 Gramm) mit einem grossen Ueberschuss von Kupferoxyd innig gemengt, in eine Verbrennungsröhre aus schwer schmelzbarem Glase gebracht und mit Kupferoxyd allein oder mit Kupferoxyd und zugeleitetem Sauerstoff in einem Verbrennungsofen durch Leuchtgas zum Glühen erhitzt, um den organischen Körper durch Oxydation vollständig zu verbrennen. Das vordere offene Ende der Verbrennungsröhre steht in luftdichter Verbindung mit den Apparaten, die zur Absorption der gebildeten Kohlensäure und des gebildeten Wassers dienen. Zur Absorption des Wassers dient das Chlorcalciumrohr, welches mit gut getrocknetem Chlorcalcium gefüllt ist. Mit dem Chlorcalciumrohr steht in luftdichter Verbindung der Liebig'sche Kugelapparat, der starke Kalilauge enthält und vermöge seiner Gestalt eine vollständige Absorption der Kohlensäure ermöglicht. Ist die Verbrennung beendigt, so bricht man die hintere Spitze der Verbrennungsröhre ab und saugt einige Minuten lang kohlensäure-freie Luft durch den Apparat, um die noch im Verbrennungsrohr zurückgebliebene Kohlensäure dem Absorptionsapparate zuzuführen und durch atmosphärische Luft zu verdrängen. Man nimmt dann den Apparat auseinander, wägt die Chlorcalciumröhre und den Kali- oder Kugelapparat und erfährt aus der Gewichtszunahme die bei der Verbrennung gebildete Wasser- und Kohlensäuremenge, aus der dann, wie bereits erwähnt, der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt berechnet wird. Folgende Figur versinnlicht den ganzen Apparat mit dem Verbrennungsrohr und dem Verbrennungsofen.



A. Verbrennungsröhre. D. Kali- oder Kugelapparat.
C. Chlorcalciumröhre. B. Gasbrenner.

Wir verdanken diese einfache und sinnreiche Methode der Analyse organischer Verbindungen dem verstorbenen grossen Chemiker J. v. Liebig.[1])

Flüssigkeiten wiegt man in zugeschmolzenen kleinen Glaskügelchen ab, bringt in die Verbrennungsröhre etwas Kupferoxyd, dann das Kügelchen, an dem man vorher die Spitze abgebrochen hat, füllt die Röhre mit Kupferoxyd voll und leitet die Verbrennung wie oben.

Ist die Substanz stickstoffhaltig, so bildet sich bei der Verbrennung leicht Stickstoffoxydgas, welches mit Luft gemengt als salpetrige Säure von der Kalilauge des Kugelapparates absorbirt wird und daher das Gewicht der Kohlensäure zu hoch finden lässt. Um dies zu vermeiden, bringt man bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen in den vorderen Theil der Röhre Kupferdrehspäne, welche in der Glühhitze das Stickstoffoxydgas zersetzen und den Stickstoff frei machen.

Quantitative Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen. Quantitative Bestimmungen des Stickstoffs werden sehr häufig vorgenommen, weil es oft von grosser praktischer Bedeutung ist, den Stickstoffgehalt einer Substanz kennen zu lernen. So z. B. hängt der Werth der Nahrungsmittel und Futterstoffe vorzugsweise von ihrem Stickstoffgehalt ab; ebenso sind stickstoffreiche Düngemittel werthvoller als stickstofffreie u. s. w.

Die quantitative Bestimmung des Stickstoffs kann auf zweierlei Weise geschehen: er wird entweder durch Glühen mit einem Alkalihydrat in Ammoniak umgewandelt und dessen Menge bestimmt (Methode von Will und Varrentrap), oder er wird durch Verbrennen der Substanz gasförmig

[1]) Wer sich über die Elementaranalyse näher belehren will, findet in den meisten Lehrbüchern der quantitativen chemischen Analyse Aufschluss, besonders in Fresenius, Anleitung zur quantitativen chem. Analyse; Liebig, Anleitung zur Analyse organischer Körper; H. Rose, Handbuch der analytischen Chemie; Liebig, Poggendorf und Wöhler, Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie. 2. Auflage, I. Bd.

ausgetrieben und dem Volumen nach bestimmt (Methode von Dumas). Bei der Stickstoffbestimmung von Pflanzen und Thierstoffen wendet man in der Regel die erste Methode an, welche sich darauf gründet, dass organische Körper, welche Stickstoff enthalten, beim Glühen mit Aetzkali oder Aetznatron sämmtlichen Stickstoff in Form von Ammoniak abgeben (S. 78.).

Man glüht die vorher vollkommen getrocknete und genau abgewogene Substanz in einer Verbrennungsröhre mit einem grossen Ueberschuss von Natronkalk (einem Gemenge von Natron- und Kalkhydrat), fängt das gebildete Ammoniak in verdünnter Salzsäure auf, die sich in einem eigens gestalteten Kugelapparat befindet, der mit der Verbrennungsröhre luftdicht verbunden ist und scheidet das so gebildete Ammoniumchlorid durch Zusatz von Platinchlorid als unlösliches Ammoniumplatinchlorid ($2\,NH_4\,Cl + PtCl_4$) aus, welches man bei 100° C. trocknet und wägt. 100 Gwthle. dieser Verbindung enthalten 6.27 Theile Stickstoff. Man kann auch das Ammoniumplatinchlorid (Platinsalmiak) glühen, das rückständige Platin wägen und daraus den Stickstoffgehalt berechnen; 1 Atom Platin entspricht 2 Mol. NH_3, mithin 2 Atomen Stickstoff, oder 197.5 Gwthle. Platin entsprechen 28 Gwthlen. Stickstoff. Statt verdünnter Salzsäure verwendet man zur Absorption des Ammoniaks häufig verdünnte Schwefelsäure von bekanntem Gehalt (sog. Normalschwefelsäure) und bestimmt die Quantität der frei gebliebenen Schwefelsäure durch Titriren mit Natronlauge. Diese von der angewandten Menge Säure abgezogen, ergibt die durch das Ammoniak gebundene Quantität Schwefelsäure, aus welcher sich leicht die Menge des gebildeten Ammoniaks und des darin enthaltenen Stickstoffs durch Rechnung finden lässt.

Für viele künstlich dargestellte organische Verbindungen, wie für die sog. Nitroverbindungen, in welchen der Stickstoff, mit Sauerstoff verbunden ist, kann man diese Methode der Stickstoffbestimmung nicht benutzen, weil die Oxyde des Stickstoffs, mit Alkalien geglüht, nicht vollständig in Ammoniak verwandelt werden. Bei der Analyse solcher Substanzen wird nach der Dumas'schen Methode der Stickstoff als Gas abgeschieden, indem man den getrockneten Körper mit überschüssigem, fein gepulvertem Kupferoxyd in einer Verbrennungsröhre durch Glühen verbrennt, aus welcher man vor Beginn der Operation die Luft durch Kohlensäure vollständig verdrängt hat. Die dazu erforderliche Kohlensäure wird durch Glühen aus Natriumbicarbonat abgeschieden, welches sich im hinteren Theile der Verbrennungsröhre befindet. Die entweichenden Gase leitet man zur Zersetzung der Oxyde des Stickstoffs über glühende Kupferspäne, welche sich im vorderen Theile der Verbrennungsröhre befinden, und fängt sie — ein Gemenge von Kohlensäure und Stickstoff — in einer graduirten weiten Glasröhre über Quecksilber auf.[1]) Die Kohlensäure entfernt man durch concentrirte Kalilauge, von der man einige ccm. mittelst einer umgebogenen Pipette im Gasmessrohr durch das Quecksilber aufsteigen lässt, misst das Volumen des unabsorbirt gebliebenen reinen Stickstoffs und berechnet daraus unter Berücksichtigung von Temperatur und Luftdruck das Gewicht desselben.

---

[1]) Einen einfachen Apparat zum Aufsammeln des Stickstoffs bei volumetrischen Stickstoffbestimmungen hat kürzlich W. Städel in der Zeitschr. f. analyt. Chem. (1880, 19. Jahrg. S. 452) beschrieben. Er wird in der Werkstätte von Greiner & Friedrich in Stützerbach (Thüringen) angefertigt.

Diese Methode hat vor der ersten den Vorzug, dass sie für alle stickstoffhaltige Substanzen anwendbar ist.

Zur Bestimmung von Schwefel und Phosphor glüht man die gewogene Substanz mit einem Gemenge von Salpeter und Natriumcarbonat, und bestimmt die gebildete Schwefelsäure mittelst Chlorbaryum als schwefelsauren Baryt, die Phosphorsäure mit Magnesiumsulfat bei Gegenwart von Ammoniak und Salmiak als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia nach den bekannten analytischen Methoden.

8. Berechnung der chemischen Formel organischer Stoffe.

Nach den beschriebenen Methoden der Elementaranalyse kann man die procentische Zusammensetzung der organischen Körper mit grosser Genauigkeit bestimmen. Dividirt man die gefundenen Procentzahlen durch die Atomgewichte der betreffenden Elemente, so erfährt man, in welchem relativen Verhältnisse die in der organischen Substanz enthaltenen Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffatome vorkommen. Angenommen, die Elementaranalyse der Essigsäure habe folgende procentische Zusammensetzung ergeben:

C	=	40.00
H	=	6.67
O	=	53.33
		100.00

Dividirt man nun mit den entsprechenden Atomgewichten (C = 12, H = 1, O = 16) in diese Procentzahlen, so erhält man als Quotienten

für C	3.33
für H	6.67
für O	3.33

Die Elemente in der Essigsäure stehen also in dem relativen Verhältniss von 3.33 : 6.67 : 3.33 oder von 1 : 2 : 1. Dieses Atomverhältniss in der Essigsäure wird durch die Formel CH_2O ausgedrückt, könnte aber mit gleichem Rechte auch durch $C_2H_4O_2$ oder $C_6H_{12}O_6$ ausgedrückt werden, denn alle diese Formeln ergeben dieselbe procentische Zusammensetzung.

Welche von diesen Formeln richtig ist, lässt sich durch die Elementaranalyse allein nicht feststellen. Um das absolute Atomverhältniss oder die wahre Moleculargrösse einer organischen Verbindung zu finden, muss mit der Elementaranalyse noch eine Bestimmung des Moleculargewichtes der Verbindung verbunden werden, was nach der Natur der Körper auf verschiedene Weise geschehen kann.

Hat man es mit organischen Säuren oder Basen zu thun, so reicht

in der Regel die Analyse eines neutralen Salzes (eines Silbersalzes) aus, um das Moleculargewicht zu finden. Es ist nur erforderlich, durch Analyse die Menge des mit der Säure verbundenen Metalls oder der mit dem Metalle verbundenen Säure zu bestimmen und daraus das Moleculargewicht zu berechnen. Bei indifferenten Stoffen, die weder Säuren noch Basen sind, kann nur ein genaues eingehendes Studium ihrer Verbindungen und ihrer Zersetzungs- und Spaltungsprodukte zum Ziele führen.

Ist der betreffende Körper ein Gas oder lässt er sich ohne Zersetzung verflüchtigen und in ein Gas verwandeln, so kann das Molecular-gewicht durch Bestimmung seiner Dampfdichte festgestellt werden. [1])

Schon im Jahre 1811 machte uns der italienische Physiker Avogadro mit dem für die Chemie von fundamentaler Bedeutung gewordenen Gesetze bekannt: dass in gleichem Volumen — z. B. in 1 Liter — aller Gase und Dämpfe, bei gleicher Temperatur und Druck, gleich viel Molecüle enthalten sind. Die Molecular-gewichte verhalten sich daher wie die specif. Gewichte oder Volumgewichte. Da man nun die specif. Gewichte der Gase auf H = 1 bezieht, die Molecular-gewichte aber auf $H_2 = 2$, so findet man die Molecular-gewichte der Gase und Dämpfe, wenn man die specif. Gewichte derselben mit 2 multiplicirt. Die Dampfdichte oder das Volum-gewicht der Essigsäure wurde durch den Versuch bestimmt und gleich 30.07 gefunden, das Molecül der Essigsäure wiegt daher $30.07 \times 2 = 60.14$.

Da nun das Molecular-gewicht gleich ist der Summe der Atomgewichte, so muss ein Essigsäure-Molecül aus

2	Atomen	Kohlenstoff	= 24	
4	„	Wasserstoff	= 4	und
2	„	Sauerstoff	= 32	
			66	

bestehen. Hieraus ergibt sich für die Essigsäure die Molecularformel $C_2H_4O_2$.

Empirische und rationelle Formeln.

Solche chemische Formeln, welche die Art und Zahl der Atome in einer organischen Verbindung und die Molecular-grösse derselben ausdrücken, nennt man empirische Formeln. Die Erfahrung lehrt aber, dass es viele organische Verbindungen gibt, welche bei gleicher procentischer Zusammensetzung ganz verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften haben. Solche Körper werden isomere (von ἰσομερής, aus

[1]) Die Methoden, welche zur Bestimmung der Dampfdichte oder des specifischen Gewichtes des Dampfes organischer Verbindungen Anwendung finden, sind in den Lehrbüchern der Physik und in den meisten Lehrbüchern der organischen Chemie beschrieben.

gleichen Theilen zusammengesetzt) genannt. Der Grund dieser Verschiedenheit kann ein zweifacher sein: entweder haben die isomeren Körper verschieden grosse Moleculargewichte oder es sind bei gleicher Moleculargrösse ihre Elementaratome in verschiedener Weise an einander gelagert und gebunden.

Wird diese Isomerie durch verschiedene Moleculargewichte der Substanzen bedingt, so bezeichnet man sie als Polymerie; so z. B. sind

Aethylen C_2H_4
Propylen C_3H_6
Butylen C_4H_8
Pentylen C_5H_{10} u. s. w.

polymere Körper, d. h. Verbindungen, welche gleiche procentische Zusammensetzung, aber verschiedene Moleculargewichte und deshalb auch verschiedene empirische Formeln besitzen. Ihre Formeln sind Multipla von der einfacheren Formel C_2H_4.

Es gibt aber auch viele total verschiedene Körper, die genau dieselbe Zusammensetzung und gleiche empirische Formeln, also auch gleiches Moleculargewicht haben. So z. B. hat die Buttersäure, eine ölige, in der ranzigen Butter enthaltene, unangenehm riechende Flüssigkeit, dieselbe empirische Formel, wie der Essigäther $C_4H_8O_2$, eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Apfelgeruch; ebenso ist die empirische Formel für den Pflanzenzellstoff (Cellulose), für Stärkemehl und Dextrin $C_6H_{10}O_5$, und doch besitzen diese Stoffe sehr verschiedene Eigenschaften.

In solchen Fällen müssen wir annehmen, dass die Molecüle der betreffenden Substanzen einen verschiedenen atomistischen Bau haben, d. h. dass die gleichen Elementaratome in den Molecülen dieser Körper auf verschiedene Weise an einander gelagert oder gruppirt sind. Durch diesen verschiedenen Molecularbau werden die abweichenden Eigenschaften genannter Substanzen bedingt. Solche isomere Körper, bei welchen eine verschiedene Lagerung der Atome die Ursache der Verschiedenheit der Eigenschaften ist, nennt man auch metamerisch oder isomerisch im engeren Sinne.

Den Molecularbau oder die Gruppirung und Lagerung der Atome in den Molecülen, d. h. die chemische Constitution der organischen Verbindungen zu erforschen, ist eine wichtige Aufgabe der Chemiker. Da man aber weder die Atome noch die Lagerung derselben in einem Molecül sehen oder auf irgend eine andere Weise mit Bestimmtheit ermitteln kann, so müssen wir uns mit Hypothesen begnügen, die versuchen, uns einen Einblick in die Lagerung der Atome und Atomgruppen der chemischen Verbindungen zu gewähren. Diese Hypothesen über die chemische Constitution oder über den atomistischen Bau der Körper sind aber

keineswegs Produkte willkürlicher Speculation, sondern gründen sich auf sorgfältige Untersuchungen und eingehende Studien über die Bildungsweise, über die Umsetzungen und Spaltungen der betreffenden Verbindungen, sind also das Resultat genauer Beobachtungen und Versuche.

Um die Zusammensetzung eines Körpers auszudrücken, bedient man sich neben den empirischen Formeln auch sog. rationeller Formeln, welche zugleich den Molecularbau der chemischen Verbindung darzustellen suchen und Einsicht in die chemische Constitution oder in die Lagerung der Atome und Atomgruppen der Verbindungen gewähren. Durch solche rationelle Formeln bekommen wir Aufschlüsse über den inneren Zusammenhang der verschiedenen Körper unter einander. Denn äusserlich oft sehr verschiedene Stoffe sind ihrer chemischen Constitution oder ihrer inneren Natur nach nicht selten so nahe mit einander verwandt, dass sie in eine und dieselbe chemische Gruppe eingereiht werden müssen. Man kennt mithin die chemische Natur eines Körpers erst dann, wenn eine rationelle Formel für ihn aufgestellt und seine chemische Constitution erforscht ist. Schon in vielen Fällen hat die Kenntniss der letzteren zur Entdeckung neuer oder zur künstlichen Darstellung natürlich vorkommender organischer Verbindungen geführt. So lange die chemische Constitution einer Substanz nicht bekannt ist, hat man wenig Hoffnung, den betreffenden Körper künstlich darstellen zu können. Ebenso setzt das Verständniss vieler Lebensvorgänge eine Einsicht in die Constitution der organischen Verbindungen voraus. Leider ist die Constitution sehr vieler organischer Pflanzenbestandtheile noch unbekannt, erst wenn diese erforscht ist, wird die künstliche Darstellung derselben auf synthetischem Wege rasche Fortschritte machen.

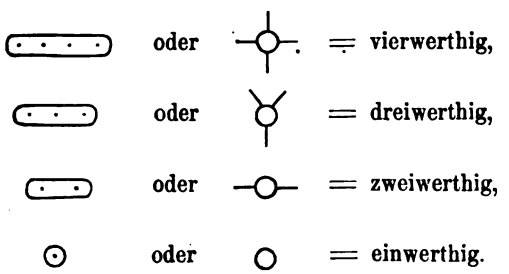
Je nach der Verschiedenheit der Anschauungen, von denen man ausging, wurden seit Anfang dieses Jahrhunderts verschiedene Theorien über die Constitution der chemischen Verbindungen und damit auch verschiedene rationelle Formeln für einen und denselben Körper aufgestellt.

Gegenwärtig liegt den rationellen Formeln der organischen Verbindungen die Theorie der chemischen Struktur zu Grunde, weshalb diese Formeln auch Strukturformeln oder Constitutionsformeln genannt werden.[1]) Der Einfachheit wegen schreibt man gewöhnlich abgekürzte rationelle Formeln, welche nur die Gruppirung einiger Atome ausdrücken. Die gegenwärtig zur Geltung gekommene Theorie

[1]) Eine nähere Erläuterung der älteren Theorien über die Constitution der organischen Verbindungen (Radicaltheorie, Typentheorie) findet man in den meisten Lehrbüchern der organischen Chemie, z. B. in dem von Gorup-Besanez, von Richter u. a. Sehr empfehlenswerthe Werke über die Geschichte der chemischen Theorien sind: Kopp, die Entwickelung der Chemie in der neueren Zeit; Ladenburg, Entwickelungsgeschichte der Chemie; Rau, die Grundlage der modernen Chemie.

der chemischen Struktur beruht auf der verschiedenen Valenz oder Werthigkeit der Elemente, sie ist daher auch unter dem Namen **Valenztheorie** bekannt. Dieselbe geht von der Erfahrung aus, dass der Kohlenstoff in weitaus den meisten seiner Verbindungen **vier Affinitäten** oder **Verwandtschaftseinheiten** besitzt, dass also 4 Atome Wasserstoff erforderlich sind, um die Affinität **eines** Kohlenstoffatoms zu sättigen. Man bezeichnet deshalb den Kohlenstoff (C) als ein **vierwerthiges Element**. Dieser vierwerthige Kohlenstoff bildet in den organischen Verbindungen den Stammkern; indem sich an diesen Stammkern, direkt oder indirekt, andere Atome oder Atomgruppen anlagern oder kettenförmig aneinanderreihen, entstehen die verschiedenen organischen Kohlenstoffverbindungen.

Von den anderen in organischen Stoffen häufiger vorkommenden Elementen sind Sauerstoff = O und Schwefel = S **zweiwerthig**, der Stickstoff = N (dann Phosphor = P und Arsen = As) in der Regel **dreiwerthig**, Wasserstoff = H (dann Chlor = Cl, Brom = Br, Jod = J, Kalium = Ka und Natrium = Na) dagegen nur **einwerthig**. Diese verschiedene Werthigkeit der Elemente wird häufig in folgender Weise graphisch dargestellt:



Sind in einer Verbindung die 4 Verwandtschaftseinheiten **eines** Kohlenstoffatoms durch andere Elemente vollständig gesättigt, so besitzen derartige Verbindungen nicht mehr die Fähigkeit, mit weiteren Elementen sich zu verbinden. Solche Verbindungen nennt man **gesättigte** oder **geschlossene Molecüle**. Gesättigte Verbindungen sind z. B. CH_4 Sumpfgas oder Grubengas, CO_2 Kohlensäure, $CHCl_3$ Chloroform, CNH Blausäure u. a. Im Grubengas sind die vier Verwandtschaftseinheiten des C durch 4 einwerthige Atome H, in der Kohlensäure durch 2 zweiwerthige Atome Sauerstoff, im Chloroform durch 1 einwerthiges Atom H und durch 3 einwerthige Atome Cl, in der Blausäure durch 1 dreiwerthiges Atom N und durch 1 einwerthiges Atom H gesättigt.

Sind dagegen in einer Verbindung die vier Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs **nicht alle** durch andere Atome gesättigt oder befriedigt,

mithin noch freie Verwandtschaftseinheiten oder freie Affinitäten vorhanden, so nennt man sie eine ungesättigte Verbindung oder ungesättigte Atomgruppe, wie z. B. CH_3 Methyl, C_2H_5 Aethyl, CN Cyan, CO Kohlenoxyd (Carboxyl) u. a.

In vielen organischen Verbindungen sind solche ungesättigte kohlenstoffhaltige Atomgruppen enthalten, die, obwohl zusammengesetzt, sich wie einfache Körper oder Elemente verhalten, d. h. mit anderen Elementen oder Atomgruppen sich vereinigen, in chemischen Verbindungen durch Elemente ersetzt oder vertreten werden, auch unter sich Verbindungen eingehen und sich gegenseitig unter Berücksichtigung ihrer Werthigkeit ersetzen können. Solche kohlenstoffhaltige zusammengesetzte Körper (ungesättigte Molecüle), die sich wie einfache verhalten, nennt man organische oder zusammengesetzte Radicale. Es sind Reste von chemischen Verbindungen, welche hinterbleiben, wenn man den gesättigten Molecülen ein oder mehrere Atome entzieht. Sie bleiben bei der Einwirkung chemischer Agentien unangegriffen, gehen unverändert in andere Verbindungen über, sind aber nicht absolut unveränderlich, sondern erleiden unter gewissen Bedingungen selbst Spaltung. Nur wenige organische Radicale sind isolirt dargestellt worden, denn die meisten können im freien Zustande nicht bestehen. Die Existenz derselben hat man daraus erschlossen, dass bei verschiedenen Zersetzungen und Umsetzungen organischer Körper immer eine gewisse Atomgruppe, eben das Radical, unangegriffen bleibt, dass ferner diese Atomgruppen unverändert aus einer Verbindung in eine andere übergeführt und dass aus einer und derselben Atomgruppe durch Vereinigung mit Elementen verschiedene Verbindungen dargestellt werden können.

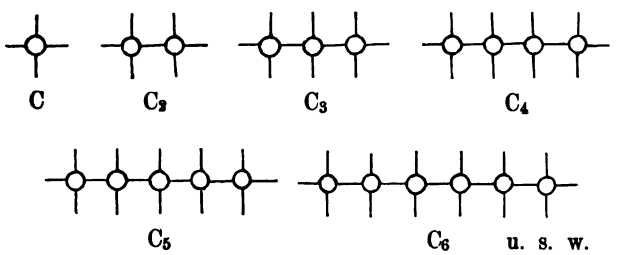
Es gibt aber auch kohlenstofffreie Verbindungen, wie Amid NH_2, die Nitrogruppe NO_2, Hydroxyl HO u. a., welche ebenfalls als zusammengesetzte Atomgruppen in organische Verbindungen eintreten können und die man zum Unterschiede von den Radicalen gewöhnlich Reste nennt. Diese zusammengesetzten Atomgruppen können sich mit den verschiedensten kohlenstoffhaltigen Radicalen verbinden, es können aber auch Elemente, wie H, Cl, O, S, P, As, selbst Metalle sich an die Radicale anlagern und deren Affinitäten ganz oder theilweise sättigen. Durch kettenähnliche Aneinanderreihung solcher ungesättigter Atomgruppen und Atome (Elemente) entstehen die zahlreichen verschiedenen organischen Verbindungen.

In jeder organischen Verbindung lassen sich einzelne Atome oder Atomgruppen durch andere Atome oder Atomgruppen, welche gleiche Werthigkeit besitzen, ersetzen oder substituiren. So tritt sehr häufig an die Stelle des einwerthigen H das einwerthige Cl, Br oder J oder die ein-

werthige Nitrogruppe NO_2, das einwerthige Radical Hydroxyl (HO); an die Stelle des zweiwerthigen O tritt häufig der zweiwerthige S u. s. w.

Man unterscheidet ein-, zwei-, drei- und vierwerthige organische Radicale, je nachdem sie eine, zwei, drei oder vier freie Affinitäten besitzen. Die Werthigkeit (Valenz) eines Radicals oder die Affinität einer Atomgruppe wird dadurch gefunden, dass man von den Affinitäten der Kohlenstoffatome die Summe der Affinitäten der anderen in der Verbindung enthaltenen Elemente abzieht. So muss z. B. das Radical Methyl CH_3 einwerthig sein, weil von den 4 Affinitäten des Kohlenstoffatoms nur 3 durch die 3 einwerthigen Wasserstoffatome gesättigt sind. Das Carboxyl oder Kohlenoxyd CO ist zweiwerthig, weil nur 2 von den 4 Affinitäten des Kohlenstoffs durch das zweiwerthige Sauerstoffatom gesättigt sind.

Eine charakteristische Eigenschaft des Kohlenstoffs ist, dass sich seine Atome in grosser Anzahl mit einander verbinden können, wodurch Gruppen von grosser Stabilität entstehen, welche in organischen Verbindungen die Rolle von Elementen spielen und den Stammkern oder gewissermassen das Knochengerüste der organischen Verbindungen bilden. Verbinden sich zwei oder mehrere Kohlenstoffatome mit einander, so wird eine Verwandtschaftseinheit des einen Kohlenstoffatoms zur Bindung mit einer Verwandtschaftseinheit des anderen verwendet, so dass 2 mit einander verbundene Kohlenstoffatome nicht 8, sondern 6, 3 verbundene Kohlenstoffatome 8 Affinitäten besitzen u. s. w., wie aus folgenden graphischen Darstellungen hervorgeht:



An diese Kohlenkerne können durch chemische Processe eine grosse Anzahl verschiedener elementarer Atome und zusammengesetzter Radicale befestigt werden, wodurch die verschiedenen organischen Verbindungen entstehen.

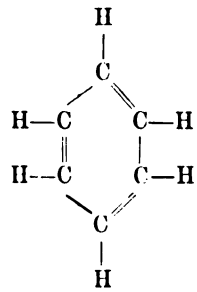
Einwerthige oder einatomige Radicale, welche noch eine freie Verwandtschaftseinheit enthalten, also noch 1 Atom eines einwerthigen Elementes binden oder in Verbindungen an die Stelle von 1 Atom H treten können, sind z. B. Methyl CH_3, Aethyl C_2H_5, Propyl C_3H_7, Butyl C_4H_9, Amyl C_5H_{11}, dann Cyan CN u. s. w.

Zweiwerthige oder zweiatomige Radicale, welche 2 freie Verwandtschaftseinheiten enthalten, also noch 2 Atome eines einwerthigen Elementes binden oder in Verbindungen 2 Atome H substituiren können, sind: Methylen CH_2, Athylen C_2H_4, Propylen C_3H_6, Butylen C_4H_8 u. s. w., Carboxyl CO u. a.

Dreiwerthige oder dreiatomige Radicale, welche 3 freie Verwandtschaftseinheiten enthalten und in Verbindungen 3 Atome H substituiren können, sind: Formyl CH, Glyceryll C_3H_5.

Zu den vierwerthigen oder vieratomigen Radicalen, welche 4 freie Verwandtschaftseinheiten enthalten und in Verbindungen 4 Atome H vertreten können, gehört Acetylen C_2H_2.

Die Kohlenwasserstoffgruppe des Benzols, C_6H_6, müsste, wenn alle Kohlenstoffatome durch je eine Verwandtschaftseinheit verbunden wären, noch 8 freie Affinitäten besitzen, in Wirklichkeit verhält sich aber diese Atomgruppe meistens wie eine gesättigte Verbindung. Man ist daher zu der Annahme gezwungen, dass in dieser Atomgruppe zur Bindung der einzelnen Kohlenstoffatome mehr als je eine Verwandtschaftseinheit verwendet wird. Es sind in diesem Kohlenwasserstoff von den 24 Verwandtschaftseinheiten der 6 Atome Kohlenstoff 18 zur gegenseitigen Bindung verbraucht und die übrigen 6 durch Wasserstoff gesättigt. Man kann sich dies sehr gut versinnlichen, wenn man annimmt, dass im Benzol die 6 Kohlenstoffatome nicht geradlinig in einer Richtung oder strahlenförmig nach mehreren Richtungen an einander gelagert, sondern wie in nachstehender Figur ringförmig gruppirt sind, so dass jedes Kohlenstoffatom mit dem folgenden und das letzte wieder mit dem ersten, ähnlich wie in einer geschlossenen Kette, an einander gelagert und so mit einander verbunden sind, dass die Kohlenstoffatome abwechselnd durch je eine oder je 2 ihrer Affinitäten gebunden werden (Theorie von Prof. Kekulé in Bonn). Man kann sich den Bau eines Benzolmolecüls in folgender Weise graphisch versinnlichen:



Constitutionsformel für Benzol.

Die 6 freien Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffkerns sind im Benzol durch 6 Wasserstoffatome gesättigt.

Es gibt eine grosse Gruppe von Körpern, deren Molecüle den Kohlenstoffkern des Benzols enthalten und die sich vom Benzol C_6H_6 dadurch ableiten lassen, dass der Wasserstoff desselben durch andere Elemente oder Radicale ersetzt wird. Diese Klasse von Körpern nennt man Benzolderivate oder aromatische Verbindungen, weil viele derselben durch aromatischen Geruch sich auszeichnen. Eine andere grosse Klasse organischer Verbindungen lässt sich auf gleiche Weise von dem gesättigten Molecül CH_4, Sumpfgas oder Methan, ableiten. Diese Gruppe organischer Stoffe nennt man Methanderivate oder Fettkörper, weil die Fette und andere verwandte Verbindungen dazu gehören.

9. Beschreibung der im Körper der Pflanzen gebildeten organischen Stoffe.

Welchen Theil einer Pflanze man untersucht, sei es ein Blatt, ein Stück Holz, ein Same, ein Zweig, eine Blüthe oder Wurzel — immer findet man, dass in allen Pflanzenorganen, selbst in jeder einzelnen Zelle verschiedene organische Stoffe neben einander vorkommen. Die Aufgabe des Chemikers ist, durch Anwendung verschiedener Lösungsmittel: Wasser, Weingeist, Aether, verdünnte Säuren (Salzsäure oder Schwefelsäure, Essigsäure), verdünnte Kali- oder Natronlauge, Ammoniakwasser, seltener Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. a., die einzelnen organischen Pflanzenbestandtheile von einander zu trennen und im reinen Zustande abzuscheiden. Solche Pflanzenanalysen sind oft mit grossen Schwierigkeiten verbunden, denn zur scharfen Trennung gewisser organischer Pflanzenstoffe fehlt es noch heute an geeigneten Mitteln. Den fortgesetzten Bemühungen der Chemiker unseres Jahrhunderts, namentlich der letzten 50—60 Jahre, ist es zu verdanken, dass wir bis jetzt wenigstens Kenntniss von den wichtigsten und verbreitetsten organischen Pflanzenbestandtheilen haben, wenn wir auch lange noch nicht alle organischen Verbindungen kennen, welche die Pflanzenwelt hervorbringt.

Am schwierigsten nachzuweisen sind jene Stoffe, welche nur als Uebergangsgebilde von einem Körper in einen anderen zu betrachten sind und erst durch weitere chemische Metamorphose Endprodukte liefern, die als wesentliche Bestandtheile der Pflanzen auftreten. Aus diesem Grunde sind unsere Kenntnisse über die Zwischenprodukte, welche beim Uebergang eines organischen Pflanzenbestandtheils in einen andern gebildet werden, noch äusserst dürftig; dies ist hauptsächlich auch die Ursache, wes-

halb wir über die Bildungsweise der meisten Pflanzenstoffe noch so wenig Positives wissen, und häufig nur auf Vermuthungen angewiesen sind.

Da die Hauptaufgabe des Forst- und Landwirths darin besteht, auf die andauernd einträglichste Weise möglichst viel organische oder verbrennliche Pflanzenstoffe zu produciren, so folgt daraus von selbst, dass sich der Pflanzenzüchter wenigstens mit den wichtigeren bis jetzt bekannten organischen Pflanzenbestandtheilen, welche das Material für den Aufbau der Bäume und der landwirthschaftlichen Culturgewächse liefern, möglichst genau bekannt zu machen hat. Er muss wissen, in welchen Pflanzentheilen dieselben in grösserer Menge abgelagert sind, wie man sie daraus abscheidet, wie man sie auf chemischem Wege erkennt, wie sie sich bilden, welche Bedeutung sie für den Lebensprocess der Pflanzen haben, welche Zusammensetzung und Eigenschaften sie besitzen, und endlich muss er sich auch mit ihren wichtigsten Umwandlungs- und Zersetzungsprodukten bekannt machen. Auf alle diese Verhältnisse ist bei der nachfolgenden Beschreibung der organischen Pflanzenbestandtheile Rücksicht genommen worden.

Würden wir uns aber ausschliesslich nur auf die Beschreibung der Pflanzenstoffe beschränken und alle anderen bekannten organischen Verbindungen ausschliessen, so könnten wir keinen Einblick in den inneren Zusammenhang der Pflanzenstoffe mit anderen Kohlenstoffverbindungen erhalten und wir müssten auf jede wissenschaftliche Eintheilungsweise derselben verzichten. Aus diesem Grunde wurden auch solche organische Verbindungen aufgenommen, welche uns Klarheit über die chemische Constitution von Pflanzenstoffen verschaffen und irgend eine praktische Bedeutung für die Technik, Hauswirthschaft, Medicin etc. haben. Dagegen wurden alle jene künstlichen organischen Verbindungen ausgeschlossen, welche vorzugsweise nur theoretisches Interesse besitzen. Diese Behandlungsweise hat den Vortheil, dass dieses Buch zugleich als Lehrbuch der organischen Chemie von jenen Studirenden benutzt werden kann, welche die Chemie nur als Grund- oder Hilfswissenschaft für ihr Fachstudium bedürfen, also namentlich von Forst- und Landwirthen.

Um den Bedürfnissen derselben weiter gerecht zu werden, wurden an geeigneten Stellen auch die Bestandtheile des thierischen Körpers insoweit berücksichtigt, als es für diesen Zweck nothwendig erscheint.

Eintheilung der organischen Pflanzenbestandtheile.

Eine streng wissenschaftliche Classification der organischen Pflanzenbestandtheile, welche sich auf die Erkenntniss ihrer chemischen Constitution gründet, lässt sich zur Zeit nicht vollständig durchführen, weil sehr viele organische Pflanzenstoffe noch nicht mit jener Genauigkeit untersucht sind, welche

nöthig wäre, um sie mit voller Sicherheit in das wissenschaftliche System der Chemie einzureihen. Für unsere mehr praktischen Zwecke wollen wir deshalb eine Eintheilungsweise wählen, die sich theils auf die chemische Constitution, theils auf die Aehnlichkeit der physikalischen Eigenschaften der Pflanzenstoffe gründet. Darnach zerfallen die organischen Bestandtheile der Pflanzen in folgende Gruppen und Unterabtheilungen.

Zunächst sind nach ihrer Zusammensetzung 2 Hauptklassen zu unterscheiden:

A. stickstofffreie und

B. stickstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen.

A. Die stickstofffreien Erzeugnisse der Pflanzen theilen wir wieder in 3 Klassen:

I. Pflanzenstoffe, die ihrer chemischen Constitution nach jener grossen Klasse organischer Verbindungen angehören, welche als Fettkörper oder Sumpfgas-Derivate bekannt sind. Sie leiten sich vom Sumpfgas (Methan) CH_4 und dessen Homologen durch theilweise oder gänzliche Ersetzung der Wasserstoffatome durch andere Elemente oder Atomgruppen ab. Man nennt diese Abkömmlinge des Sumpfgases „Fettkörper", weil zu dieser Klasse auch die natürlich vorkommenden Fette und verwandte Verbindungen gehören.

Zur Klasse der Fettkörper gehören folgende Gruppen:

Erste Gruppe: Kohlenwasserstoffe,
Zweite „ Alkohole und Derivate der Alkohole,
Dritte „ Kohlenhydrate,
Vierte „ Organische Säuren (Pflanzensäuren),
Fünfte „ Fette.

II. Pflanzenstoffe, die ihrer chemischen Constitution nach zur Klasse der Benzol-Derivate oder aromatischen Verbindungen gehören (S. 91). Sie sind kohlenstoffreicher als die Fettkörper, viele besitzen einen starken aromatischen Geruch und leiten sich vom Benzol C_6H_6 und den mit ihm verwandten homologen Kohlenwasserstoffen durch Ersetzung der Wasserstoffatome durch andere Elemente oder Atomgruppen in derselben Weise ab, wie die Fettkörper vom Sumpfgas.

In den Pflanzen werden zwar verschiedene aromatische Verbindungen erzeugt, doch treten sie im Vergleich zu den Fettkörpern sehr zurück. Wir theilen sie in folgende Gruppen:

Erste Gruppe: Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe,
Zweite „ Phenole,
Dritte „ Aromatische Alkohole und Aldehyde,
Vierte „ Aromatische Säuren,
Fünfte „ Aetherische oder aromatische Oele.

III. Pflanzenstoffe, deren chemische Constitution bis jetzt noch unbekannt ist, die aber ihrem ganzen Verhalten nach in naher Beziehung zu den aromatischen Verbindungen stehen. Dazu gehören:

1. Die Glycoside,
2. Die Bitterstoffe,
3. Die Harze,
4. Die Pflanzenfarbstoffe und Chromogene.

B. Die stickstoffhaltigen organischen Pflanzenbestandtheile zerfallen in 4 Gruppen:

1. Organische Basen oder Alkaloide (Pflanzenbasen);
2. Eiweisskörper oder Albuminate (sog. Proteïnstoffe);
3. Amidverbindungen;
4. Fermente.

Es gibt zwar noch einige andere stickstoffhaltige Pflanzenstoffe, wie Senföl, dann stickstoffhaltige Glycoside (Amygdalin und Solanin), die aber bei ihren treffenden chemischen Gruppen beschrieben werden.

A. Die stickstofffreien Erzeugnisse der Pflanzen.

I. Verbindungen aus der Klasse der Fettkörper

(Sumpfgas-Derivate).

Erste Gruppe:

Kohlenwasserstoffe.

Die beiden Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff unterscheiden sich von allen übrigen Elementen dadurch, dass sie in den verschiedensten Verhältnissen sich mit einander verbinden können und durch ihre Vereinigung sehr zahlreiche Körper erzeugen, die theils gasförmig, theils flüssig, theils fest sind. Diese Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff nennt man Kohlenwasserstoffe.

Sämmtliche organischen Verbindungen lassen sich von Kohlenwasserstoffen dadurch ableiten, dass der Wasserstoff derselben durch andere Elemente oder durch Atomgruppen (Radicale) ersetzt wird. Dadurch entstehen in unbegrenzter Zahl Abkömmlinge der Kohlenwasserstoffe, d. h. Kohlenstoffverbindungen von verschiedenster Zusammensetzung. Man kann daher die organische Chemie auch als die Chemie der Kohlenwasserstoffe und ihrer Abkömmlinge bezeichnen.

1. Gesättigte Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} [1]) (Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe).

Die einfachste aller Kohlenstoffverbindungen ist das Methan (Grubengas oder Sumpfgas) CH_4, in welchem die 4 Affinitäten des Kohlenstoffs mit 4 Wasserstoffatomen gesättigt sind. Von diesem Stamm-Kohlenwasserstoff und einigen anderen homologen Kohlenwasserstoffen lassen sich sämmtliche organische Verbindungen ableiten, die zur Klasse der Fettkörper oder der Sumpfgas-Derivate gehören. Diese Reihe von Kohlenwasserstoffen, an deren Spitze das Sumpfgas steht, bezeichnet man als Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe oder als fundamentale Kohlenwasserstoffe. Die einzelnen Glieder dieser Reihe sind:

Methan	CH_4	. . . . .		Gas
Aethan	C_2H_6	. . . . .		„
Propan	C_3H_8	. . . . .		„
Butan	C_4H_{10}	Siedepunkt bei	. . .	1 °
Pentan	C_5H_{12}	„ „	. . .	38 °
Hexan	C_6H_{14}	„ „	. . .	71 °
Heptan	C_7H_{16}	„ „	. . .	99 °
Octan	C_8H_{18}	„ „	. . .	124 °
Nonan	C_9H_{20}	„ „	. . .	—
Decan	$C_{10}H_{22}$	„ „	. . .	—
Dodecan	$C_{12}H_{26}$	„ „	. . .	202 °
Hekdecan	$C_{16}H_{34}$ [2])	„ „	. . .	278 °

Wie zu ersehen ist, unterscheiden sich die einzelnen Glieder dieser Reihe dadurch von einander, dass von dem ersten Gliede beginnend jedes nachfolgende CH_2 mehr enthält. Solche Reihen organischer Verbindungen nennt man homologe Reihen. Die benachbarten Glieder einer solchen homologen Reihe sind in ihren physikalischen Eigenschaften einander sehr ähnlich; je weiter die Glieder auseinander stehen, desto mehr weichen sie in ihrem physikalischen Verhalten von einander ab. So z. B. sind die 3 ersten Glieder obiger homologen Reihe gasförmig, die mittleren sind farblose Flüssigkeiten mit aufsteigendem Siedepunkt, die höchsten Glieder sind

---

[1]) In diesen allgemeinen Formeln ist für die Zahl der Kohlenstoffatome der Werth n eingesetzt. Aus ihnen lassen sich die Formeln für die einzelnen Glieder der betreffenden Reihe leicht ableiten. Die Formel des Propans, von dem man weiss, dass es 3 Atome Kohlenstoff enthält, wird sein $C_3H_2 \times 3 + 2 = C_3H_8$.

[2]) Die einzelnen Glieder der Sumpfgasreihe kann man sich aus Methan durch successiven Eintritt von Methyl (CH_3) an Stelle von Wasserstoff gebildet, denken. Wird im Methan 1 Atom Wasserstoff durch Methyl (CH_3) substituirt, so resultirt $CH_3 . CH_3 = C_2H_6 =$ Aethan u. s. w.

feste krystallinische Körper (Paraffine). Der chemische Charakter ist bei allen Gliedern einer homologen Reihe gleich, d. h. sie sind entweder alle Kohlenwasserstoffe, oder alle Alkohole, oder alle Aldehyde, oder alle Säuren u. s. w.

Mehrere Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe bilden sich bei der trockenen Destillation von Holz, Torf, bituminösem Schiefer und manchen Arten von Steinkohlen (Cannelkohle, Bogheadkohle) und sind daher im Leuchtgas und im Theer (leichten Theeröl) enthalten. Fertig gebildet finden sich die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe im amerikanischen Petroleum (Erdöl), welches fast ausschliesslich aus ihnen besteht und alle Glieder, vom Methan bis zu den höchsten, enthält. Sie lassen sich aber aus diesen Flüssigkeiten nur äusserst schwierig im reinen Zustande isoliren.

Am leichtesten erhält man die reinen Kohlenwasserstoffe durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Wasserstoff im Entstehungszustand) auf ihre Halogen- (Chlor-, Brom-, Jod-) Verbindungen, welche sich aus den entsprechenden Alkoholen darstellen lassen.

Im Folgenden sollen nur die wichtigsten Glieder der Sumpfgasreihe zur Besprechung gelangen.

1. Methan (Sumpfgas, Grubengas, Methylwasserstoff) CH_4, ist ein Gas, das sich bei der Zersetzung von Pflanzenstoffen unter Wasser (bei Luftabschluss) bildet; die Gasblasen, welche aus stagnirenden Wässern (Sümpfen, Teichen) beim Umrühren des Schlammes aufsteigen, bestehen aus Sumpfgas, Stickstoff und Kohlensäure. Auf ähnliche Weise ist dieses Gas bei der Bildung der Steinkohlen entstanden und strömt oft in grosser Menge aus den Steinkohlenflötzen aus (Grubengas). Mit atmosphärischer Luft gemengt, bildet das Grubengas die gefährlichen „schlagenden Wetter," welche beim Entzünden mit grosser Heftigkeit explodiren und schon Tausenden von Grubenarbeitern in Steinkohlenbergwerken das Leben gekostet haben. An manchen Orten der Erde, so bei Baku im Kaukasus, an der Küste Kleinasiens und in den Petroleumdistrikten Amerikas, strömt es (mit homologen Kohlenwasserstoffen und mit Kohlensäure gemengt) in grossen Mengen von selbst aus, wo es, einmal entzündet, seit den ältesten Zeiten fortbrennt (heilige Feuer von Baku am caspischen Meere).

Es bildet sich auch bei der trockenen Destillation von Holz, Steinkohlen, Fetten, Harz und vielen anderen organischen Körpern, ist deshalb in beträchtlicher Menge im Leuchtgase enthalten und bildet einen wesentlichen Bestandtheil der Kerzenflamme. Am leichtesten erhält man es rein durch Erhitzen von essigsaurem Natrium mit 2 Theilen Natronkalk in einer Retorte, wobei Natriumcarbonat entsteht:

$$\underset{\text{Essigsaures Natrium}}{CH_3.CO_2Na} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{NaOH} = \underset{\text{Sumpfgas}}{CH_4} + \underset{\text{Natriumcarbonat}}{CO_3Na_2}.$$

Das Sumpfgas ist ein farbloses, geruchloses Gas, das mit gelblicher, nicht leuchtender Flamme brennt und dabei viel Wärme (13063 Col.) erzeugt. Sein spec. Gewicht beträgt 8 (H = 1). In Wasser und Alkohol ist es nur wenig löslich. Mit 2 Vol. Chlor gemengt, explodirt es im direkten Sonnenlichte. Im zerstreuten Tageslichte tritt Chlor an die Stelle von H und es entstehen die Verbindungen: CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ und CCl_4. Mit dem doppelten Volumen Sauerstoff oder dem 8—10fachen Vol. Luft gemengt, explodirt es, sobald das Gas mit einer Flamme in Berührung kommt. Es verbrennt dabei zu Kohlensäure und Wasser; die „schlagenden Wetter" hinterlassen deshalb eine stark mit Kohlensäure geschwängerte Luft, wovon gewöhnlich nur einige Athemzüge genügen, um den Erstickungstod herbeizuführen. Daher auch die enormen Verluste an Menschenleben bei solchen Katastrophen. Das beste Mittel gegen schlagende Wetter bleibt immer eine gute Ventilation und die Benutzung der von dem englischen Chemiker Davy erfundenen Sicherheitslampe, welcher Tausende und aber Tausende von Bergleuten das Leben verdanken. In diesen Lampen sind die Grubenlichter von einem feinen Metallnetze umgeben, durch welches der Zutritt der schädlichen Gase zwar nicht abgeschnitten wird, das aber durch seine gute Wärmeleitung die innerhalb des Cylinders brennenden Gase derartig abkühlt, dass die Flamme nicht durch das Netz hindurchschlagen und eine Explosion der ausserhalb des Cylinders befindlichen Gase nicht stattfinden kann. Nur wenn die Lampe längere Zeit in schlagendem Wetter brennt, beginnt der Cylinder zu glühen und die Explosion erfolgt. Trotz strengster Verbote kommt es doch nicht selten vor, dass Arbeiter die Lampe öffnen und hierdurch Explosionen ermöglichen.

Derivate vom Grubengas. Durch Substitution des Wasserstoffs im Grubengas durch Halogene (Chlor, Brom, Jod) entstehen verschiedene Abkömmlinge des Grubengases:

Monochlormethan oder Methylchlorid = CH_3Cl,
Trichlormethan oder Chloroform = $CHCl_3$,
Monojodmethan oder Methyljodid = CH_3J,
Monobrommethan oder Methylbromid = CH_3Br.

Chloroform. Zu den wichtigsten Derivaten des Grubengases gehört Chloroform, $CHCl_3$, Trichlormethan, das aus Methan hervorgeht, wenn 3 Wasserstoffatome durch 3 Chloratome vertreten werden. Diese Verbindung wurde von Liebig 1831 entdeckt. Sie bildet sich durch Einwirkung von Chlorkalk auf Aethylalkohol oder Methylalkohol.

Im Grossen erhält man Chloroform durch Destillation von 3 Theilen Alkohol, 100 Theilen Wasser und 50 Theilen Chlorkalk. Das Chlor verwandelt den Alkohol zuerst in Aldehyd, dann in Chloral, und das gebildete Chloral wird durch

Aetzkalk in Chloroform und Calciumformat (ameisensauren Kalk) zerlegt (vergl. Chloral).

Es ist eine farblose, leicht bewegliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von angenehmem ätherischem Geruch, süsslichem Geschmack und neutraler Reaktion. Es ist schwerer als Wasser, hat ein spec. Gewicht von 1.48 und siedet bei 63°. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether. Schon kleine Mengen desselben wirken fäulnisswidrig.

Es ist ein treffliches Lösungsmittel für Schwefel, Phosphor und Jod,[1]) dann für Harze, Fette, Alkaloïde und insbesondere für Kautschuk und Guttapercha.

Befeuchtet man mit etwa 100 Tropfen chemisch reinem Chloroform ein Tuch oder einen Schwamm, hält sie vor den Mund und athmet so die Dämpfe ein, so tritt nach kurzer Zeit (½ bis 1 Minute) tiefer Schlaf und solche Gefühl- und Bewusstlosigkeit ein, dass die schmerzhaftesten chirurgischen Operationen vollzogen werden können, ohne dass der Patient eine Empfindung davon hat.[2]) Auch äusserlich eingerieben wirkt es schmerzstillend. Man darf aber nur chemisch reines Chloroform als Anästheticum benutzen, und ebenso muss sich der Patient hüten, zuviel einzuathmen, weil dann Herzlähmung eintreten könnte.

Die kleinsten Mengen von Chloroform lassen sich erkennen, wenn man zur alkoholischen Lösung desselben etwas Anilin und alkoholische Natronlauge setzt; es entwickelt sich dann bald der höchst intensive und charakteristische betäubende Geruch des Phenylcarbylamins C_6H_5NC.

Durch Einwirkung von Jod und Kalilauge auf verschiedene organische Substanzen bildet sich

Jodoform CHJ_3, glänzende, gelbe Blättchen, die in Alkohol und Aether löslich sind und einen safranähnlichen Geruch besitzen.

2. Aethan $C_2H_6 = CH_3.CH_3$. Dieser Kohlenwasserstoff ist im rohen Petroleum aufgelöst enthalten und bildet ein farbloses, fast geruchloses Gas, das mit schwach leuchtender Flamme brennt und von Wasser wenig, von Alkohol leichter absorbirt wird.

3. Propan $C_3H_8 = CH_3.CH_2.CH_3$, findet sich im rohen Petroleum; es ist ein farbloses, mit leuchtender Flamme brennendes Gas, das unter $-20°$ flüssig wird.

4. Butan C_4H_{10}. Von diesem Kohlenwasserstoff sind 2 verschiedene Modifikationen (Isomeren) bekannt: $CH_3.CH_2.CH_2.CH_3$ und $CH_3.CH\langle^{CH_3}_{CH_3}$.

Normales Butan — Trimethylmethan (Isobutan)

---

[1]) Man bedient sich bekanntlich des Chloroforms zur Erkennung kleiner Mengen Jod, welche dasselbe intensiv roth färben.

[2]) Bei chirurgischen Operationen von kurzer Dauer, wie z. B. beim Ausziehen von Zähnen, wendet man als Anästheticum in der Regel chemisch reines Stickstoffoxydulgas an, das nicht die geringsten üblen Folgen hat.

Das normale Butan kommt im rohen Petroleum und im Leuchtgas vor. Es ist ein farbloses Gas, das mit hellleuchtender Flamme verbrennt und unter 0° zu einer Flüssigkeit condensirt wird, die bei + 1° siedet.

5. Pentan, C_5H_{12}, kann 3 isomere Modifikationen bilden: das normale Pentan, das Isopentan und das Tetramethylmethan.

Das normale Pentan ist im amerikanischen Petroleum und im leichten Theeröl der Cannelkohle enthalten und bildet eine durchsichtige, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, welche bei 37—39° siedet und mit russender Flamme verbrennt.

6. Hexane C_6H_{14} und Heptane C_7H_{16} sind ebenfalls flüssige Kohlenwasserstoffe, die im Petroleum und leichten Steinkohlentheeröl enthalten sind.

Aus dem Harze einer in Californien einheimischen Fichtenart, Pin. sabiana, wird durch Destillation ein Oel dargestellt, das in Amerika als Ersatz für Benzin zum Entfetten, Auflösen u. dergl. dient. Dieses Oel hat sich nach den Untersuchungen von E. Torpe als Heptan von der Formel C_7H_{16} erwiesen.

Das Petroleum oder Steinöl (Erdöl), welches im gereinigten Zustande seit 20 Jahren allgemein als Leuchtstoff verwendet wird, quillt an vielen Orten aus der Erde hervor, so in Italien, in Galizien, in der Walachei, in der Lüneburger Haide, in Schleswig-Holstein, am Tegernsee in Bayern, in der Krim, im Kaukasus (an der Küste des Caspischen Meeres), in Persien, China und Indien, in Californien und Peru, in reichlichster Menge aber in Pensylvanien, Canada, Ohio und anderen Gegenden Nordamerikas, wo es vermittelst Bohrlöcher in brunnenartigen Schachten gesammelt wird und fast den ganzen Bedarf der Erde deckt.

Ueber die Bildung des Petroleums wissen wir nichts Sicheres, wahrscheinlich aber ist es das Produkt einer durch die Erdwärme bewirkten trocknen Destillation von Kohlenlagern, oder steht mit der Bildung der Steinkohlen in einer gewissen Beziehung und ist das Produkt einer langsamen Zersetzung untergegangener Meeresalgen oder untergegangener Wälder. Durch Destillation mancher Steinkohlensorten kann man ähnliche Oele gewinnen.

Das rohe Erdöl bildet eine dicke, ölige Flüssigkeit von brauner Farbe, die aus einem Gemenge von gasförmigen, flüssigen und festen oder von sehr flüchtigen, weniger flüchtigen und nicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe besteht. An der Luft verliert es die flüchtigeren Bestandtheile, wird dick und bildet zuletzt Asphalt.

Zur Reinigung wird das Rohpetroleum in Amerika der fractionirten Destillation unterworfen,[1]) wodurch die flüchtigsten Kohlenwasserstoffe von

[1]) Die fractionirte Destillation hat den Zweck, aus einer Flüssigkeit, die Stoffe von verschiedenem Siedepunkt enthält, die einzelnen Verbindungen von einander zu trennen und abzuscheiden. Man destillirt das Gemenge aus einem Apparate, der mit einem Thermometer versehen ist. Während der Destillation steigt der Siedepunkt fortwährend; das, was innerhalb gewisser Temperaturgrenzen, z. B. von 5 zu 5° übergeht, fängt man für sich gesondert

342061B

den weniger flüchtigen und nicht flüchtigen getrennt werden. Bei der Destillation steigt der Siedepunkt von 30 bis 360°.

Es wird zunächst in 3 Hauptprodukte zerlegt: Naphta, raffinirtes Petroleum und Petroleumrückstand.

Die Naphta (Ligroin) besteht aus den flüchtigeren, unter 120° siedenden Oelen, hat ein spec. Gewicht von 0.65—0.72 und wird als Leuchtmaterial verwendet. Die weniger flüchtigen, zwischen 150 und 300° siedenden Kohlenwasserstoffe bilden das zur Beleuchtung dienende raffinirte Petroleum des Handels, der nicht flüchtige Petroleumrückstand ist reich an Paraffin, wird unter dem Namen Vulcanöl in colossalen Mengen aus Amerika bei uns importirt und dient als billiges Schmiermittel, oder wird zur Bereitung von Leuchtgas (Petroleumgas) oder zur Gewinnung von Paraffin verwendet.

Aus Naphta lassen sich durch fractionirte Destillation wieder 4 Produkte gewinnen:

a. Petroleumäther (Gasolin), eine farblose, sehr leicht entzündliche Flüssigkeit, verdampft in reichlicher Menge schon bei gewöhnlicher Temperatur, hat ein spec. Gewicht von 0.65—0.67, siedet bei 65—90° und wird zur Bereitung von Gasolingas verwendet.
b. Petroleumbenzin, hat ein spec. Gewicht von 0.69—0.71, siedet bei 90 bis 110°, findet als Fleckwasser und als Lösungsmittel für Fette, Harze, Kautschuk etc. Verwendung.
c. Putzöl, der beim Fractioniren der Naphta verbleibende Rückstand, hat ein spec. Gewicht von 0.75, siedet bei 120° und darüber und wird zum Putzen von Maschinen angewendet.

Gut gereinigtes oder raffinirtes Petroleum (frei von Naphta) ist farblos, von ungefähr 0.82 spec. Gewicht, verdampft bei gewöhnlicher Temperatur nicht merkbar, mischt sich nicht mit Wasser und Alkohol, ist aber leicht löslich in Aether und siedet bei etwa 150°. Es darf sich in einem Schälchen mit der Flamme eines brennenden Streichhölzchens berührt, nicht entzünden, selbst dann nicht, wenn es auf einem Wasserbade auf 35—38° C. erwärmt wird. Erst bei 45—50° sollen sich brennbare Dämpfe entwickeln. Schon 5 % Naphta machen das Petroleum feuergefährlich und leicht entzündlich (Explosionen brennender Petroleumlampen).

Im Jahre 1878 betrug im Deutschen Reich die Einfuhr von Petroleum und Petroleumnaphta 6 090 000 Ctr. im Werth von 73 600 000 Mk.

Das Paraffin, vor ca. 50 Jahren von Reichenbach im Buchenholz-

---

auf. Man kann dann die einzelnen Destillate nochmals einer neuen fractionirten Destillation unterwerfen und das, was innerhalb einer bestimmten Temperatur destillirt, wieder für sich aufsammeln und damit so lange fortfahren, bis man reine Substanzen mit constantem Siedepunkte erhalten hat.

theer entdeckt, ist ein Gemenge mehrerer homologer fester Kohlenwasserstoffe aus der Sumpfgasreihe, die erst über 300° sieden und einen Schmelzpunkt von 45—65° besitzen.

Paraffin bildet sich nicht nur bei der trockenen Destillation des Holzes, sondern auch des Torfes, der Braunkohlen, der Blätterschiefer, der Steinkohle, namentlich der Bogheadkohle, und ist im Theer derselben enthalten. Fertig gebildet findet es sich im Petroleum und im Ozokerit (Erdwachs), einem Mineral, das besonders in Galizien vorkommt.[1])

Das gereinigte Paraffin bildet eine weisse, durchscheinende, krystallinische Masse, welche in heissem Alkohol, in Aether, Benzol und Terpentinöl löslich ist. In chemischer Beziehung zeichnet es sich durch grosse Widerstandsfähigkeit aus, wird in der Kälte weder von Säuren noch von Alkalien angegriffen, worauf sich der Name Paraffin (von parum affinis, zu wenig verwandt) bezieht.

Viel Paraffin wird zur Fabrikation von Kerzen (Paraffinkerzen) verwendet. In deutschen Fabriken verarbeitet man meist das aus Braunkohlentheer gewonnene Paraffin mit einem Schmelzpunkt von 45—53°. Zur Erhöhung des Schmelzpunktes setzt man dem Paraffin etwa 3—15% Stearinsäure hinzu, wodurch das Krummwerden der Paraffinkerzen in den Leuchtern verhütet wird.

Als Nebenprodukt erhält man in Paraffinfabriken aus Braunkohlentheer Mineralöle (Photogen und Solaröl) und Paraffinöle. Die ersteren werden als Leuchtmaterialien benutzt, die letzten verwendet man als Wagen- und Maschinenschmiere oder zur Leuchtgasfabrikation.[2])

2. *Ungesättigte Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel* $C_n H_{2n}$ (Aethylenreihe).

Die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe entstehen aus den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe durch Austritt von 2 Atomen Wasserstoff; sie enthalten daher 2 Wasserstoffatome weniger als die entsprechenden Verbindungen derSumpfgasreihe. Charakteristisch ist, dass sie als ungesättigte Verbindungen sich direct mit 2 einwerthigen Atomen (Cl_2, Br_2, J_2 etc.) oder Atomgruppen vereinigen können, z. B.

$$\underset{\text{Aethylen}}{C_2H_4} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} = \underset{\text{Aethylenchlorid}}{C_2H_4Cl_2}$$

---

[1]) Ozokerit ist etwas weicher als Bienenwachs, von hellgelber, hellgrüner oder braunschwarzer Farbe, und ist entstanden durch Oxydation und Condensation der Petroleum-Kohlenwasserstoffe.

[2]) Nach R. v. Wagner wurden in einer Paraffinfabrik jährlich verarbeitet: 360000 Ctr. Braunkohle auf ca. 40000 Ctr. Theer, daraus wurden dargestellt: 18000 Ctr. Mineralöle, 4000 Ctr. Paraffinöle und 6000 Ctr. Paraffin.

Zur Aethylengruppe gehören folgende Kohlenwasserstoffe:

CH_2	Methylen (ist nicht bekannt)	C_6H_{12}	Hexylen,
C_2H_4	Aethylen,	C_7H_{14}	Heptylen,
C_3H_6	Propylen,	$C_{16}H_{32}$	Ceten,
C_4H_8	Butylen,	$C_{30}H_{60}$	Melen.
C_5H_{10}	Amylen,		

Die ersten Glieder dieser homologen Reihe sind Gase, die mittleren ätherische Flüssigkeiten, die höheren (von $C_{16}H_{32}$ an) feste Körper.

Aethylen $C_2H_4 = CH_2.CH_2$ (ölbildendes Gas) kann aufgefasst werden als Methan, in welchem 2 Wasserstoffatome durch das zweiwerthige Radikal Methylen (CH_2) ersetzt sind, wodurch $CH_2.CH_2 = C_2H_4$ resultirt. Dieser Kohlenwasserstoff entsteht neben Methan bei der trockenen Destillation der Fette, der Harze, des Holzes, der Steinkohlen und vieler anderer organischer Substanzen und bildet somit einen wesentlichen Bestandtheil des Leuchtgases (6—10 %).

Im reinen Zustande erhält man dieses Gas am besten aus Alkohol, den man mit 3—4 Raumtheilen concentrirter Schwefelsäure auf dem Sandbade erhitzt.[1]) Um das sich entwickelnde Gas von Kohlensäure etc. zu reinigen, wird es durch Natronlauge und Schwefelsäure geleitet.

Es ist ein farbloses, eigenthümlich ätherisch riechendes Gas, das durch Druck von 42 Atmosphären verflüssigt wird und mit hellleuchtender Flamme brennt, indem es beim Entzünden in CH_4 (Grubengas) und Kohle zerfällt. Die in der Flamme ausgeschiedenen und herumschwimmenden weissglühenden Kohlentheilchen bedingen das Leuchten der Flamme. Von der Menge des Aethylens und den vorhandenen Benzol- und Naphtalindämpfen hängt die Leuchtkraft des Steinkohlengases ab. Sein spec. Gewicht beträgt 14 ($H = 1$). In Wasser ist es wenig löslich, leichter in Alkohol und Aether. Von concentrirter Schwefelsäure wird es vollständig absorbirt (unter Bildung von Aethylschwefelsäure). Mit 3 Vol. Sauerstoff oder 10 Vol. Luft gemengt, verbrennt es mit heftiger Explosion zu Kohlensäure und Wasser.

Den Namen ölbildendes Gas hat es erhalten, weil es sich mit dem gleichen Raumtheil Chlor sehr leicht zu einer ölartigen Flüssigkeit, dem Aethylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$, verbindet.

Propylen C_3H_6, ein farbloses Gas, das einen Bestandtheil des Leuchtgases bildet und viel Aehnlichkeit mit Aethylen hat.

Butylene C_4H_8. Es sind 3 isomere Butylene bekannt, die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind, sich durch Kälte mehr oder weniger leicht zu einer

---

[1]) Um das Schäumen zu vermeiden, wird zu dieser Mischung so viel Sand zugesetzt, dass ein dünner Brei entsteht.

Flüssigkeit condensiren lassen, mit leuchtender, russender Flamme verbrennen und namentlich in dem durch trockene Destillation von fetten Oelen erhaltenen Leuchtgas neben Propylen etc. vorkommen.

Amylene C_5H_{10} sind farblose Flüssigkeiten, die mit russender Flamme brennen.

Die höheren Glieder der Aethylenreihe sind noch wenig untersucht.

3. *Ungesättigte Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel* C_nH_{2n-2} (Acetylenreihe).

Die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe enthalten 4 Atome Wasserstoff weniger als die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe und 2 Atome Wasserstoff weniger als die Glieder der Aethylenreihe. Es sind in ihnen noch 4 freie Affinitätseinheiten vorhanden, und sie können sich deshalb direct mit 4 einwerthigen Atomen (Cl_4, Br_4, J_4 etc.) verbinden. Ausserdem ist charakteristisch, dass sie mit Metallen (Kupfer, Silber) Verbindungen eingehen können. Durch Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff gehen sie in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe über. Zu dieser Gruppe gehören:

C_2H_2 Acetylen,
C_3H_4 Allylen,
C_4H_6 Crotonylen,
C_5H_8 Valerylen,
C_6H_{10} Hexoylen.

Acetylen C_2H_2 bildet sich durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff, wenn man mittelst einer kräftigen galvanischen Batterie einen Flammenbogen zwischen zwei Kohlenspitzen in einer Wasserstoffatmosphäre erzeugt. Ferner entsteht dieses Gas durch Einwirkung von Hitze auf Aethylen- und Sumpfgas, auf Alkohol und Aether, wenn man die Dämpfe derselben durch glühende Röhren leitet; endlich bildet es sich bei der unvollständigen Verbrennung vieler organischer Körper und findet sich daher im Leuchtgas, dessen eigenthümlichen Geruch es bedingt.

Es ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem, unangenehmem Geruch, den man bei russenden Flammen häufig wahrnimmt. Es verbrennt mit leuchtender und russender Flamme. Mit Silber und Kupfer geht es Verbindungen ein, die beim Erhitzen sehr heftig explodiren. Man erhält dieselben, indem man Acetylengas in ammoniakalische Kupferchlorürlösung oder in ammoniakalische Silberlösung leitet. Beide absorbiren das Gas in grosser Menge und die Kupferverbindung scheidet sich als rother, die Silberverbindung als weisser Niederschlag aus.

Mit Wasserstoff im statu nascendi verbindet es sich direct zu C_2H_4 = Aethylen und zu C_2H_6 = Aethan.

Die höheren Glieder der Acetylenreihe sind noch wenig untersucht.
Das Allylen C_3H_4 ist ein Gas, welches dem Acetylen sehr ähnlich ist.
Das Crotonylen C_4H_6 bildet eine farblose Flüssigkeit.
Das Valerylen C_5H_8 ist eine knoblauchartig riechende Flüssigkeit.

Zweite Gruppe:

Alkohole und Alkohol-Derivate.

Es gibt eine grosse Zahl organischer Verbindungen, die äusserlich oft sehr verschieden sind, aber in ihrem chemischen Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen Alkohol (Weingeist) haben und die deshalb mit dem allgemeinen Namen „Alkohole" bezeichnet wurden.

Obgleich die Alkohole als Pflanzenbestandtheile eine sehr untergeordnete Bedeutung haben und für sich oder in Verbindung mit Säuren (als sog. Ester) nur in einzelnen Pflanzensäften in geringer Menge vorkommen, so bilden sie doch vom theoretischen Standpunkte aus die wichtigste Gruppe organischer Verbindungen, weil wir die theoretische Entwicklung der neueren organischen Chemie vorzugsweise dem eingehenden Studium derselben und ihrer zahlreichen Abkömmlinge (Umbildungs- und Zersetzungsprodukte) zu verdanken haben. Namentlich in den dreissiger und vierziger Jahren ist ein grosser Theil der chemischen Arbeiten der Erforschung der Alkohole gewidmet gewesen (Liebig, Dumas).

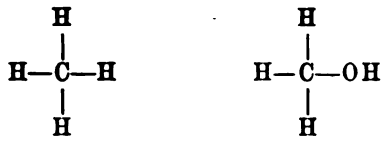
Einige von den Alkoholen sind Gährungsprodukte, andere finden sich als Bestandtheile des pflanzlichen oder thierischen Organismus, wieder andere sind Kunstprodukte.

Allgemeiner Charakter. Es sind neutrale, weder basisch noch sauer reagirende, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Verbindungen, und bilden meistens farblose, flüchtige, zuweilen brennbare Flüssigkeiten von Alkoholgeruch und berauschender Wirkung; einige sind dickflüssig und syrupartig (wie Glycerin), wieder andere stellen feste, krystallinische Substanzen dar, wie z. B. Mannit.

Alkohole sind Derivate der Kohlenwasserstoffe. Ihrer chemischen Constitution nach sind die Alkohole Verbindungen, welche als Abkömmlinge oder Derivate verschiedener Kohlenwasserstoffe betrachtet werden können. Die der Gruppe der Fettkörper angehörigen Alkohole leiten sich aus den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe dadurch ab, dass ein oder mehrere Wasserstoffatome durch die Atomgruppe Hydroxyl (OH) ersetzt sind. Beispiele:

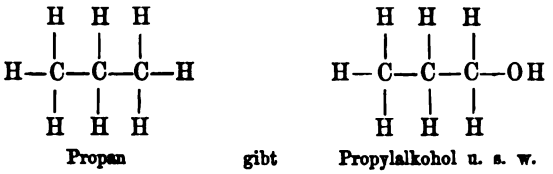
a. Wird im Sumpfgas (Methan) CH_4 ein Atom H durch ein Molecül

Hydroxyl (OH) ersetzt, so bildet sich $CH_3 . OH$ = Methylalkohol oder Holzgeist. Durch Strukturformeln ausgedrückt:



b. Tritt im Aethan C_2H_6 oder $CH_3 . CH_3$ an die Stelle von 1 Atom H die Atomgruppe Hydroxyl (OH), so entsteht $C_2H_5 . OH$ oder $CH_3 . CH_2 . OH$, d. i. gewöhnlicher Alkohol oder Aethylalkohol.

c. Wird im Propan C_3H_8 1 Wasserstoffatom durch 1 Hydroxylgruppe ersetzt, so entsteht $C_3H_7 . OH$ = Propylalkohol.



Auf gleiche Weise gibt Butan C_4H_{10} den Butylalkohol = $C_4H_9 . OH$, Pentan C_5H_{12} den Amylalkohol $C_5H_{11} . OH$ u. s. w.

Wenn man von der Formel eines Alkohols die Hydroxylgruppen abzieht, so nennt man den Rest, d. h. die aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Atomgruppe, das Alkoholradical.

CH_3 (Methyl)	ist	das	Radical	des Methylalkohols,
C_2H_5 (Aethyl)	„	„	„	„ Aethylalkohols,
C_3H_7 (Propyl)	„	„	„	„ Propylalkohols,
C_4H_9 (Butyl)	„	„	„	„ Butylalkohols,
C_5H_{11} (Amyl)	„	„	„	„ Amylalkohols u. s. w.

Im freien Zustande sind die meisten Alkoholradicale nicht existenzfähig, sie können aber vielfache Verbindungen eingehen und verhalten sich einwerthig oder einatomig, d. h. es sind Atomgruppen oder ungesättigte Molecüle, die einem Atom H gleichwerthig sind und in Verbindungen

1 Atom H oder 1 Atom irgend eines anderen einwerthigen Körpers (Cl, Br, J etc.) vertreten können.

Man kann daher die Alkohole auch betrachten als Verbindungen von Kohlenwasserstoffradicalen (Alkoholradicalen) mit Hydroxyl (OH).

Je nach der Anzahl der vorhandenen Hydroxylgruppen (OH) werden die Alkohole eingetheilt in:

einatomige, einsäurige oder einwerthige,
zweiatomige, zweisäurige oder zweiwerthige,
dreiatomige, dreisäurige oder dreiwerthige und mehratomige:
vier-, fünf- und sechsatomige Akohole.

Den Alkoholen entsprechend unterscheidet man auch einwerthige, zweiwerthige, dreiwerthige und mehrwerthige Alkoholradicale.

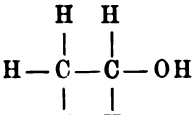
Beispiele einatomiger oder einwerthiger Alkohole, welche eine Hydroxylgruppe enthalten, sind:

Methylalkohol oder Holzgeist . . . . . $CH_3.OH$,
Aethylalkohol (gewöhnlicher Weingeist) . . $C_2H_5.OH$,
Propylalkohol . . . . . $C_3H_7.OH$,
Butylalkohol . . . . . $C_4H_9.OH$,
Amylalkohol . . . . . $C_5H_{11}.OH$,
Hexylalkohol . . . . . $C_6H_{13}.OH$ u. s. w.

Die einatomigen Alkohole sind am genauesten studirt und zugleich auch die wichtigsten.

Die zweiatomigen oder zweiwerthigen Alkohole, welche 2 Hydroxylgruppen enthalten und sich aus den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe dadurch ableiten, dass an die Stelle von 2 Atomen H zwei Hydroxylgruppen treten, werden wegen ihres süsslichen Geschmackes auch Glycole genannt. Beispiele:

Aethylenalkohol (Aethylenglycol) $= C_2H_4(OH)_2$ oder



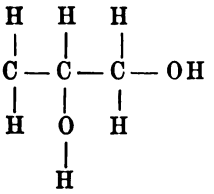
Aethylenalkohol,

Propylenalkohol (Propylenglycol) $= C_3H_6(OH)_2$,
Butylenalkohole (Butylenglycole) $= C_4H_8(OH)_2$,
Amylenalkohole (Amylenglycole) $= C_5H_{10}(OH)_2$ u. s. w.

Von dreiatomigen oder dreiwerthigen Alkoholen, welche 3 Hydroxylgruppen enthalten, und sich von den Kohlenwasserstoffen der

Sumpfgasreihe durch Ersetzung von drei Atomen Wasserstoff durch drei Hydroxylgruppen ableiten, kennt man bis jetzt nur einen, nämlich das

Glycerin = $C_3H_5(OH)_3$ oder



Glycerin.

Als Beispiel eines vierwerthigen oder vieratomigen Alkohols kann nur der Erythrit = $C_4H_6(OH)_4$ angeführt werden; fünfatomige Alkohole sind bis jetzt nicht sicher bekannt; zu den sechsatomigen oder sechswerthigen Alkoholen gehören Mannit und Dulcit = $C_6H_8(OH)_6$.

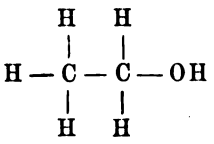
Abkömmlinge oder Derivate der sechsatomigen Alkohole sind wahrscheinlich die in den Pflanzen sehr verbreiteten Kohlenhydrate.

Die Alkohole werden ferner je nach dem Orte, wo die Vertretung von Wasserstoff durch die Hydroxylgruppe stattfindet, in primäre, secundäre und tertiäre eingetheilt.

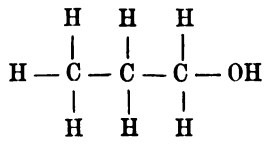
Primäre Alkohole werden solche genannt, bei welchen die Vertretung des Wasserstoffs in den Kohlenwasserstoffen durch OH (Hydroxylgruppe) an einem am Ende der Kette liegenden Kohlenstoffatome erfolgt. Diese Alkohole enthalten daher die Gruppe $CH_2.OH$, d. h. der mit der Hydroxylgruppe verbundene Kohlenstoff ist in demselben noch an 2 Wasserstoffatome gebunden.

Beispiele:

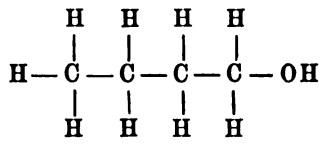
Aethan = $CH_3.CH_3$ gibt Aethylalkohol = $CH_3.CH_2.OH$ oder



Propan = $CH_3.CH_2.CH_3$ gibt Propylalkohol = $CH_3.CH_2.CH_2$ oder



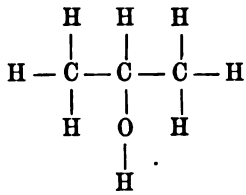
Normales Butan = $CH_3.CH_2.CH_2.CH_3$ gibt primären oder normalen Butylalkohol = $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.OH$ oder



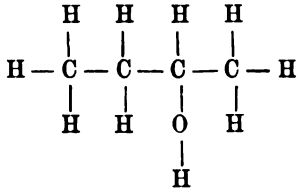
In den secundären Alkoholen, welche auch als Iso-Alkohole bezeichnet werden, erfolgt die Vertretung von Wasserstoff durch OH an einem in der Mitte der Kette liegenden Kohlenstoffatome. Diese Alkohole enthalten die Gruppe CH.OH; es ist mithin der mit der Hydroxylgruppe verbundene Kohlenstoff noch an 1 Atom Wasserstoff gebunden.

Beispiele:

Propan $= C_3H_8 = CH_3.CH_2.CH_3$ gibt den secundären oder Isopropylalkohol $= C_3H_6.CH.OH = CH_3.CH.OH.CH_3$ oder

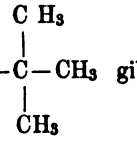


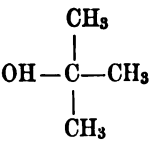
Butan $= C_4H_{10} = CH_3.CH_2.CH_2.CH_3$ gibt als secundären Butylalkohol $= CH_3.CH_2.CH.OH.CH_3$ oder



Die tertiären Alkohole enthalten die Gruppe C.OH; der mit der Hydroxylgruppe verbundene Kohlenstoff enthält keinen Wasserstoff mehr.

Beispiel:

Isobutan $CH_3.CH\langle^{CH_3}_{CH_3}$ oder  gibt tertiären Butyl-

Alkohol: $CH_3.COH\langle^{CH_3}_{CH_3}$ oder 

wenn im Isobutan an die Stelle des Wasserstoffatoms in der CHgruppe die Hydroxylgruppe (OH) tritt.

Die primären Alkohole nennt man auch Normalalkohole, die secundären und tertiären werden als Pseudoalkohole bezeichnet.

Alkohol-Derivate oder Abkömmlinge der Alkohole. Aus den Alkoholen lassen sich sehr zahlreiche andere Kohlenstoffverbindungen ableiten und durch Einwirkung verschiedener chemischer Agentien darstellen. Zu den wichtigsten Alkohol-Derivaten gehören die Aldehyde und Ketone, die Säuren, die einfachen und zusammengesetzten Aether oder Ester.

Verhalten der Alkohole gegen Oxydationsmittel. Lässt man auf Alkohole oxydirende Körper einwirken (Braunstein und Schwefelsäure oder Kaliumbichromat und Schwefelsäure), so verlieren die einwerthigen primären Alkohole zunächst 2 Atome Wasserstoff und verwandeln sich in Aldehyde, die durch weitere Oxydation in Säuren übergehen.

Bildung der Aldehyde aus primären Alkoholen. Treten aus einem Alkoholmolecül zwei Wasserstoffatome aus, ohne dass ein anderer Körper an ihre Stelle tritt, so erhält man eine Gruppe von Körpern, die man Aldehyde nennt (von Alkohol dehydrogenatum, entwasserstoffter Alkohol). Diese 2 Atome Wasserstoff werden den Alkoholen durch Einwirkung von Sauerstoff entzogen, der sich mit H_2 zu H_2O (Wasser) verbindet, welches aus der Verbindung austritt. Durch diese Oxydation geht die in den Alkoholen enthaltene Gruppe $CH_2.OH$ in COH über nach der Gleichung $CH_2.OH + O = COH + H_2O$.

Beispiele:

$$\underset{\text{Methylalkohol}}{CH_3.OH} + O = \underset{\text{Methylaldehyd}}{H.COH} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{CH_3.CH_2.OH} + O = \underset{\text{Aethylaldehyd}}{CH_3.COH} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

$$\underset{\text{Propylalkohol}}{CH_3.CH_2.CH_2.OH} + O = \underset{\text{Propylaldehyd}}{CH_3.CH_2.COH} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

u. s. w.

Allgemeiner Charakter der Aldehyde. Sämmtliche Aldehyde, welche aus den primären Alkoholen sich ableiten, bilden farblose, neutrale, flüchtige Flüssigkeiten, die an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff sehr leicht in Säuren übergehen. Es sind Verbindungen, die in der Mitte stehen zwischen primären Alkoholen und Säuren; sie enthalten 2 Wasserstoffatome weniger als die Alkohole und ein Sauerstoffatom weniger als die Säuren und brauchen mithin nur noch ein Sauerstoffatom aufzunehmen, um in Säuren überzugehen.

Wegen ihres grossen Vereinigungsstrebens zu Sauerstoff wirken sie kräftig reducirend auf Metalloxyde und scheiden insbesondere aus ammoniakalischen Silberlösungen metallisches Silber in Gestalt eines schönen Metallspiegels (Silberspiegels) aus, wobei sie zu Säuren oxydirt werden.

Zu den wichtigsten Kennzeichen der Aldehyde gehört ferner, dass sie durch Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff wieder in die entsprechenden primären Alkohole übergehen. Es kann dies durch Behandeln derselben mit alkoholischer Kalilösung, mit kaustischem Kalk, oder mit Wasserstoff im statu nascendi (Entstehungsmoment) geschehen.

Mit Ammoniak und mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigen sich die Aldehyde zu krystallisirbaren Verbindungen.

Manche Aldehyde zeigen die bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit, durch Condensation mehrerer Molecüle sich leicht zu polymerisiren.

Mehrere Aldehyde aus der Klasse der aromatischen Verbindungen treten als Bestandtheile gewisser ätherischer Oele auf (vergl. aromatische Aldehyde).

Als Repräsentanten der Aldehyde wollen wir die Aldehyde des Methyl- und Aethylalkohols kennen lernen.

a. Methylaldehyd, Formaldehyd, $CH_2O = H.CHO$, das Uebergangsglied zwischen Methylalkohol und Ameisensäure, konnte bis jetzt noch nicht in völlig reinem Zustande dargestellt werden, bildet sich aber durch Oxydation von Methylalkohol, wenn die Dämpfe desselben mit Luft gemischt über eine glühende Platinspirale geleitet und durch Abkühlen condensirt werden. Man erhält dann eine stechend riechende Flüssigkeit, die Wasser, Methylalkohol und Methylaldehyd enthält, und welche ammoniakalische Silberlösung sehr leicht reducirt. Erwärmt man diese Flüssigkeit, so entweicht ein Theil des Methylaldehyds als stechend riechendes Gas, während sich gleichzeitig 3 Molecüle desselben zu einer festen weissen krystallinischen Masse, Paramethaldehyd oder Oxymethylen $C_3H_6O_3$, vereinigen (condensiren), die als Rückstand bleibt und in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich ist.

b. Aethylaldehyd, Acetaldehyd, schlechthin Aldehyd, $C_2H_4O = CH_3.COH$, der Hauptrepräsentant aller Aldehyde, bildet sich durch Erwärmen eines Gemenges von Kaliumbichromat, conc. Schwefelsäure und Alkohol, oder indem man Alkoholdämpfe mit Luft gemengt über Platinmohr leitet. Das im Handel vorkommende unreine Aldehyd wird aus dem in den Spiritusfabriken bei der Destillation der gegohrenen Maische erhaltenen sog. Vorlauf durch nochmalige Destillation gewonnen. Es ist eine farblose, leicht bewegliche, brennbare Flüssigkeit von eigenthümlichem, erstickendem Geruch, die sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether mischt, schon bei 21.8° C. siedet und bei gewöhnlicher Temperatur sich rasch verflüchtigt. Beim Stehen an der Luft absorbirt Aethylaldehyd Sauerstoff und verwandelt sich durch Oxydation in Essigsäure:

$$\underset{\text{Aldehyd}}{C_2H_4O} + O = \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2}$$

Versetzt man eine wässerige Lösung von Silbernitrat mit einigen Tropfen Aldehyd und einigen Tropfen Ammoniak, so scheidet sich das Silber beim Erwärmen an der Wand des Gefässes als glänzender Silberspiegel ab, während das Aldehyd durch Oxydation in Essigsäure übergeht. Man kann daher Aethylaldehyd zum Versilbern von Glas benutzen.

Mit Ammoniak verbindet sich Aldehyd leicht zu Aldehyd-Ammoniak, $CH_3.COH.NH_3$, eine krystallinische Masse, die in Wasser leicht löslich ist. Mit verdünnter Salzsäure und Natriumamalgam (nascirenden Wasserstoff) in Berührung, geht es unter Aufnahme von 2 At. Wasserstoff wieder in Aethylalkohol über: $C_2H_4O_2 + 2H = C_2H_6O$.

Das wichtigste Substitutionsprodukt des Aethylaldehyds ist

Trichloraldehyd oder Chloral $C_2Cl_3HO = CCl_3.CHO$, welches entsteht, wenn im Aethylaldehyd 3 Atome Wasserstoff durch 3 Atome Chlor ersetzt werden. Diese Verbindung wurde zuerst von Liebig im Jahre 1832 durch Einwirkung von Chlor auf Alkohol erhalten, und wird durch Einleiten von Chlorgas in absoluten Alkohol und Destilliren des Produktes mit Schwefelsäure dargestellt.

Das Chloral, eine farblose, eigenthümlich unangenehm riechende Flüssigkeit von 1.50 spec. Gew., erzeugt mit Ammoniak oder mit sauren schwefligsauren Alkalien ähnlich wie Aethylaldehyd krystallinische Verbindungen. Mit wenig Wasser verbindet sich Chloral leicht zu Chloralhydrat, $C_2HCl_3O + H_2O$, das weisse Nadeln bildet, sich in Wasser und Alkohol leicht auflöst, einen eigenthümlichen aromatischen Geruch und kratzenden Geschmack besitzt. Durch Schütteln mit überschüssiger conc. Schwefelsäure wird Chloralhydrat wieder in Wasser und Chloral zerlegt, welches sich abscheidet.

In kleinen Dosen eingenommen, wirkt reines Chloralhydrat schmerzstillend und erzeugt ruhigen Schlaf; in grösserer Menge bringt es Betäubung und Gefühllosigkeit hervor. Seitdem durch Liebreich die schmerzlindernde und schlaferzeugende Wirkung desselben bekannt ist (1869), wird es im Grossen fabricirt und ist ein sehr geschätztes Arzneimittel, das schon manchem Kranken den lang ersehnten ruhigen Schlaf gebracht und zugleich schmerzstillend gewirkt hat. Bei längerem Gebrauche sollen Verdauungsstörungen sich einstellen.

Auch als Anästheticum, d. h. als Mittel, um Empfindungslosigkeit und Betäubung zu erzeugen, kann Chloralhydrat anstatt Chloroform benutzt werden.[1])

[1]) In Amerika und England verwendet man mit gutem Erfolg einen Liqueur, dessen Hauptbestandtheil Chloralhydrat ist, als Mittel gegen Seekrankheit. Wird gepulverter

Wird Chloral oder Chloralhydrat mit Kali- oder Natronlauge erwärmt, so zerfällt es in Chloroform und Ameisensäure:

$$\underset{\text{Chloral}}{CCl_3.CHO} + \underset{\text{Aetzkali}}{KOH} = \underset{\text{Chloroform}}{CCl_3H} + \underset{\text{ameisensaures Kalium}}{CHOKO}$$

Man benutzt daher jetzt Chloralhydrat auch zur Darstellung von Chloroform.

Dieselbe Zersetzung soll Chloralhydrat nach erfolgter Resorption im schwach alkalisch reagirenden menschlichen Blut erleiden und dem gebildeten Chloroform seine Wirkung verdanken — ein Vorgang, der aber noch zweifelhaft ist, da das Chloroform im Körper noch nicht aufgefunden werden konnte.

Ketone oder Acetone. Viele Aehnlichkeit mit den Aldehyden haben die Ketone oder Acetone — Verbindungen, die durch gemässigte Oxydation aus den secundären Alkoholen in ähnlicher Weise hervorgehen, wie die Aldehyde aus den primären Alkoholen. Bei der Bildung derselben verliert die in den secundären Alkoholen enthaltene Gruppe CH.OH durch Sauerstoffaufnahme zwei Wasserstoffatome unter Abscheidung von Wasser, wodurch die zweiwerthige Gruppe CO (Carboxyl, das Radical der hypoth. Kohlensäure $CO(OH)_2$) gebildet wird, die für die Ketone charakteristisch ist. Die Gruppe CO vereinigt in diesen Verbindungen 2 einwerthige Alkoholradicale:

$$\underset{\substack{\text{Isopropylalkohol}\\ \text{oder Dimethylcarbinol}}}{(CH_3)_2.CH.OH} + O = \underset{\substack{\text{Dimethylketon}\\ \text{oder Aceton}}}{CH_3.CO.CH_3} + H_2O$$

Ketone entstehen durch trockene Destillation der Kalk-, Baryt- und anderer Salze der Fettsäuren (Essigsäure, Ameisensäure, Buttersäure etc.). Sie bilden meist flüchtige, aromatisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten und unterscheiden sich von den Aldehyden dadurch, dass sie ammoniakalische Silberlösung nicht reduciren und beim Erwärmen mit starken Oxydationsmitteln nicht direct durch Oxydation in Säuren übergehen, sondern sich spalten und dann erst Säuren liefern.

Bei Einwirkung von Wasserstoff im statu nascendi gehen sie unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff durch Umwandlung der Gruppe CO in CH.OH wieder in secundäre Alkohole über.

Der Hauptrepräsentant der Ketone ist das Aceton, $CH_3.CO.CH_3$, welches sich bei der trockenen Destillation von Holz, Zucker, Weinsäure

---

Campher mit Chloralhydrat zu gleichen Theilen verrieben, so erhält man eine Flüssigkeit, die als ein vortreffliches lokales Anästheticum gepriesen wird. Man hat nur die schmerzhaften Stellen damit zu überstreichen. — 3—4 Körnchen Chloralhydrat in etwas Baumwolle gewickelt und in die Zahnhöhle gelegt, soll in wenigen Minuten selbst heftigen Zahnschmerz beseitigen.

etc. bildet und im Holzessig sich findet. Es ist eine farblose, leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, die sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht auflöst und durch Natriumamalgam und Wasser (nascirenden Wasserstoff) wieder in Isopropylalkohol verwandelt wird. Man stellt Aceton durch Destillation von essigsauren Salzen (Natrium- oder Calciumacetat) dar und gewinnt es als Nebenprodukt bei der Bereitung von Anilin.

$$\underset{\text{Natriumacetat}}{2\,(C_2H_3NaO_2)} = \underset{\text{Natriumcarbonat}}{Na_2CO_3} + \underset{\text{Aceton}}{C_3H_6O}$$

Man kennt noch verschiedene andere Ketone, wie

Diäthylketon (Propion) $= C_2H_5.CO.C_2H_5$,
Dipropylketon (Butyron) $= C_3H_7.CO.C_3H_7$,
Methyläthylketon $= CH_3.CO.C_2H_5$,
Methylnonylketon $= CH_3.CO.C_9H_{10}$,

welches den Hauptbestandtheil des Rautenöls (von Ruta graveolens) bildet und künstlich durch trockene Destillation eines Gemenges von trockenem essigsaurem und caprinsaurem Kalk erhalten werden kann.

Bildung von Säuren aus Alkoholen. Bei vollständiger Oxydation der primären Alkohole wird die in denselben vorhandene Gruppe $CH_2.OH$ durch Sauerstoffaufnahme in COOH (Carboxyl) nach folgender Gleichung umgewandelt: $CH_2.OH + 2O = COOH + H_2O$. Diese Oxydationsprodukte der Alkohole, welche die Gruppe COOH (Carboxyl) enthalten, nennt man organische Säuren, weil sie sauer reagiren und wie die unorganischen oder Mineralsäuren mit Metallen sich zu Salzen verbinden können. Sie bilden eine eigene Gruppe von organischen Verbindungen, die wir später für sich betrachten werden.

Beispiele: $\underset{\text{Aethylalkohol}}{CH_3.CH_2.OH} + 2O = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3.COOH} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$

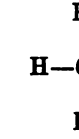
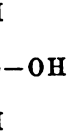
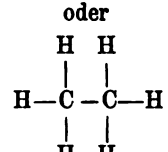
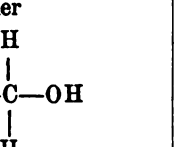
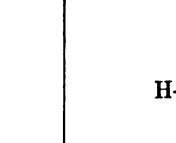
$$\underset{\substack{\text{Methylalkohol}\\\text{(Holzgeist).}}}{CH_3.OH} + 2O = \underset{\text{Ameisensäure}}{HCOOH} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Die Aldehyde brauchen, wie bereits erwähnt, nur ein Atom Sauerstoff aufzunehmen, um in Säuren überzugehen:

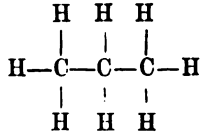
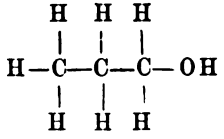
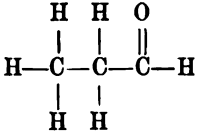
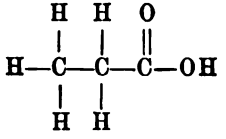
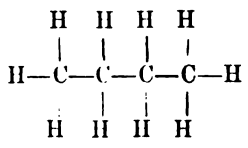
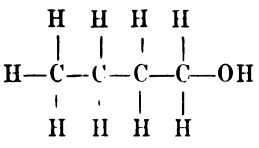
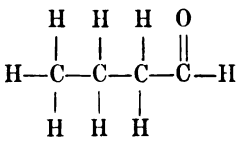
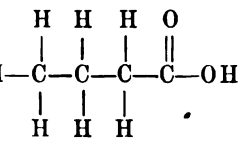
$$\underset{\text{Aethylaldehyd}}{CH_3.COH} + O = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3.COOH}$$

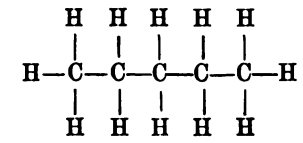
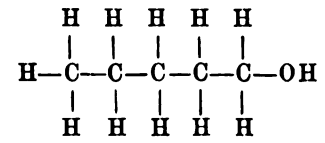
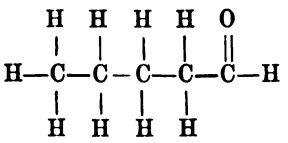
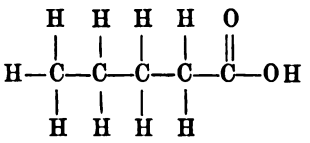
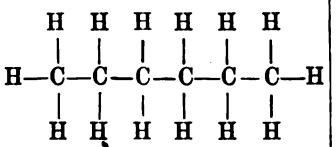
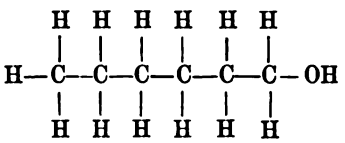
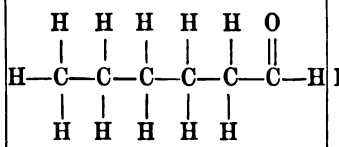
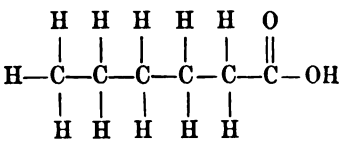
$$\underset{\text{Formaldehyd}}{H.COH} + O = \underset{\text{Ameisensäure.}}{H.COOH}$$

Der interessante Zusammenhang zwischen den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe und den daraus abgeleiteten Alkoholen, Aldehyden und Säuren ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe	Abgeleitete		
	Alkohole	Aldehyde	Säuren
Methan (Sumpfgas) CH_4 oder 	Methylalkohol (Holzgeist) $CH_4O = CH_3.OH$ [1]) oder 	Methaldehyd (Formaldehyd) $CH_2O = H.CHO$ oder 	Ameisensäure (Formylsäure) $CH_2O_2 = H.COOH$ oder
Aethan C_2H_6 oder 	Aethylalkohol (Weingeist) $C_2H_6O = C_2H_5.OH$ oder 	Aethylaldehyd (Acetaldehyd) $C_2H_4O = CH_3.CHO$ oder 	Essigsäure (Acetylsäure) $C_2H_4O_2 = CH_3.COOH$ oder

[1]) Die erste „empirische Formel“ drückt nur die Zahl der in einem Molecül enthaltenen Atome aus; die zweite durch = verbundene ist die abgekürzte rationelle Formel; die dritte, durch ein Schema dargestellt, ist die Strukturformel, aus welcher man die Gruppirung der Atome in einem Molecül (den Molecularbau) der betreffenden Substanzen und die Veränderungen beim Uebergang eines Körpers in einen anderen am besten ersehen kann.

Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe	Abgeleitete		
	Alkohole	Aldehyde	Säuren
Propan C_3H_8 oder 	**Propylalkohol** $C_3H_8O = C_3H_7 . OH$ oder 	**Propionaldehyd** $C_3H_6O = C_2H_5 . CHO$ oder 	**Propionsäure** $C_3H_6O_2 = C_2H_5 . COOH$ oder 
Butan C_4H_{10} oder 	**Normaler Butylalkohol** $C_4H_{10}O = C_4H_9 . OH$ oder 	**Butylaldehyd** $C_4H_8O = C_3H_7 . CHO$ oder 	**Normale Buttersäure** $C_4H_8O_2 = C_3H_7 . COOH$ oder 

Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe	Abgeleitete		
	Alkohole	Aldehyde	Säuren
Pentan C_5H_{12} oder 	Amylalkohol $C_5H_{12}O = C_5H_{11}OH$ oder 	Amylaldehyd (Valeraldehyd) $C_5H_{10}O = C_4H_9 . CHO$ oder 	Valeriansäure (Baldriansäure) $C_5H_{10}O_2 = C_4H_9COOH$ oder 
Hexan C_6H_{14} oder  u. s. w.	Hexyl- oder Caproylalkohole $C_6H_{14}O = C_6H_{13} . OH$ oder  u. s. w.	Hexyl- oder Capronaldehyd $C_6H_{12}O = C_5H_{11} . CHO$ oder  u. s. w.	Capronsäure $C_6H_{12}O_2 = C_5H_{11} . COOH$ oder  u. s. w.

Diese einzelnen Gruppen, die Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde und Säuren bilden jede für sich eine vielgliederige, homologe Reihe.

Substanzen, die durch chemische Metamorphosen aus einander erzeugt werden, bilden, indem man sie in eine Reihe zusammenfasst, die sog. heterologen oder genetischen Reihen. So bilden

Aethan, Aethylalkohol, Aethylaldehyd und Essigsäure,
dann Methan, Methylalkohol, Methylaldehyd und Ameisensäure,
Propan, Propylalkohol, Propylaldehyd und Propionsäure

je eine heterologe Reihe.

Wird in den Säuren der Wasserstoff der Carboxylgruppe durch Metalle vertreten, so entstehen Salze:

$CH_3 . COOH$ gibt mit Kalium verbunden $CH_3 . CO_2 K$.
Essigsäure Kaliumacetat

Wenn man von der Formel einer Säure die Hydroxylgruppe OH abzieht, so bleibt ein Rest oder eine Atomgruppe zurück, welche man als Säureradical bezeichnet. So ist z. B.

das Radical der Ameisensäure: CHO = Formyl,
„ „ „ Essigsäure: CH_3CO oder C_2H_3O = Acetyl,
„ „ „ Propionsäure: $C_2H_5 . CO$ oder C_2H_5O = Propionyl,
„ „ „ Buttersäure: $C_3H_7 . CO$ oder C_4H_7O = Butyryl,
„ „ „ Valeriansäure: $C_4H_9 . CO$ oder C_5H_9O = Valeryl u. s. w.

Von den Alkoholradicalen unterscheiden sich die Säureradicale dadurch, dass sie stets Sauerstoff enthalten, während die Alkoholradicale nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen. Die letzteren gehen durch Oxydation in Säureradicale über.

Aehnlich wie die Alkoholradicale können auch die Säureradicale vielfache Verbindungen eingehen.

Verbinden sich zwei Säureradicale durch ein Sauerstoffatom miteinander, so entstehen die Oxyde der Säureradicale oder die Anhydride der Säuren. Das Essigsäureanhydrid z. B. ist

$$C_2H_3O . O . C_2H_3O = (C_2H_3O)_2O = \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O = C_4H_6O_3.$$

Einige Anhydride erhält man durch Erhitzen der entsprechenden Säurehydrate, andere durch doppelte Umsetzung. Es sind neutrale Verbindungen, die an feuchter Luft durch Wasseraufnahme wieder in die entsprechenden Säuren übergehen.

Zahlreiche Säure-Derivate oder Substitutionsprodukte der Säuren erhält man, wenn in den Säureradicalen an die Stelle des Wasserstoffs andere Elemente oder Atomgruppen treten. Wird z. B. der Wasserstoff in den Säureradicalen durch Salzbildner (Cl, J, Br) vertreten, so bilden sich die Säurechloride, wie

$CH_2Cl.CO.OH$	$CHCl_2.CO.OH$	$CCl_3.CO.OH$	$CH_2J.COOH$
Monochloressigsäure	Dichloressigsäure	Trichloressigsäure	Jodessigsäure u. s. w.

Amidosäuren. Findet die Vertretung des Wasserstoffs in einem Säureradical durch die Atomgruppe NH_2 (Amid) statt, so erhält man Verbindungen, die als Amidosäuren bezeichnet werden; z. B.

$CH_2NH_2.COOH$	$C_2H_4NH_2.COOH$	$C_5H_{10}NH_2.COOH$
Amidoessigsäure (Glycocoll)	Amidopropionsäure (Alanin)	Amidocapronsäure (Leucin).

Charakteristisch für die Amidosäuren ist, dass sie die Gruppe NH_2 (Amidogruppe) festgebunden enthalten und gleichzeitig einen säureähnlichen und basischen Charakter besitzen, weshalb sie sowohl mit Säuren als mit Basen zu Salzen sich verbinden können; auch sind sie befähigt, mit einigen Salzen krystallinische Verbindungen zu bilden.

Amide. Wird im Ammoniak (NH_3) der Wasserstoff durch ein Säureradical substituirt, so erhält man eine Gruppe stickstoffhaltiger Verbindungen, welche als Abkömmlinge des Ammoniaks zu betrachten sind und die man Amide (Säure-Amide) nennt. Es sind feste krystallinische Körper, die theils den Charakter von Basen, theils den schwacher Säuren haben und sich direct mit Säuren oder auch mit Basen zu Salzen verbinden können. Sowohl Amide als Amidosäuren kommen neben stickstoffhaltigen Eiweissstoffen im Safte sehr vieler Pflanzen, insbesondere in den jungen Futtergewächsen, in beträchtlicher Menge vor. Wir werden diese wichtigen Verbindungen später genauer kennen lernen.

Die zusammengesetzten Aether oder Ester. Wird in den Alkoholen der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch ein Säureradical ersetzt, so entsteht eine Gruppe von organischen Verbindungen, die man zusammengesetzte Aether oder Ester nennt.

Tritt z. B. im Aethylalkohol $C_2H_5.OH$ an die Stelle des Wasserstoffs der Hydroxylgruppe das Radical der Essigsäure, Acetyl $= C_2H_3O$, so erhält man $\underset{\text{Aethyl}}{C_2H_5}.O.\underset{\text{Acetyl}}{C_2H_3O}$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\right\rangle O$ = Essigsäureäthyläther oder Essigäther.

In den zusammengesetzten Aethern ist mithin stets ein Alkoholradical mit einem Säureradical durch ein zweiwerthiges Sauerstoffatom verbunden. Man kann diese Verbindungen ihrer chemischen Constitution nach auch als Säuren betrachten, in welchen an die Stelle des Wasserstoffs der Carboxylgruppe ein Alkoholradical getreten ist, oder als Salze, die an Stelle eines Metalls ein Alkoholradical enthalten.

In der That entstehen sie durch chemische Verbindung der Alkohole mit Säuren (Mineralsäuren oder organischen Säuren) unter Austritt von Wasser:

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{C_2H_5.OH} + \underset{\text{Salpetersäure}}{NO_2.HO} = \underset{\substack{\text{Salpetersäure-}\\\text{Aethyläther}}}{C_2H_5.O.NO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

In den mehrbasischen Säuren, wie z. B. in der Schwefelsäure H_2SO_4, können alle oder nur 1 Wasserstoffatom durch Alkoholradicale vertreten werden. Im ersteren Falle entstehen neutrale, im letzteren Falle saure Aether, sog. Aethersäuren, die den sauren Salzen entsprechen:

$(C_2H_5)_2.SO_4$ = Schwefelsäure-Aethyläther ist ein neutraler, $C_2H_5.HSO_4$ = Aetherschwefelsäure, ist ein saurer Aether oder eine Aethersäure. Die Aethersäuren haben den Charakter von Säuren und bilden mit Basen Salze.

Die zusammengesetzten Aether werden entweder durch Behandeln des Alkohols mit einer Säure oder besser durch Destillation eines Salzes (Natriumsalzes) der betreffenden Säure mit einem Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure dargestellt.

Es sind meist flüchtige Flüssigkeiten, die einen charakteristischen, zuweilen sehr angenehmen Geruch besitzen und beim Kochen mit Alkalien (Kali- oder Natronlauge) unter Aufnahme von Wasser wieder in Alkohol und in die entsprechende Säure zerfallen, welche letztere sich mit dem Alkalimetall zu einem Salz verbindet:

$$\underset{\text{Essigäther}}{C_2H_5.O.C_2H_3O} + \underset{\text{Kalihydrat}}{KHO} = \underset{\text{Aethylalkohol}}{C_2H_5.OH} + \underset{\text{essigsaures Kalium}}{C_2H_3KO_2}.$$

Die meisten zusammengesetzten Aether oder Ester sind Kunstprodukte, wie: Salpetersäureäthyläther, Essigsäureäthyläther, Schwefelsäureäthyläther, Buttersäureamyläther, Salpetersäure-Glycerinäther $C_3H_5.O_3.(NO_2)_3$, ein Sprengstoff, der unter dem Namen Nitroglycerin bekannt ist (vergl. Glycerin). Es gibt aber auch zusammengesetzte Aether, welche als Bestandtheile gewisser Pflanzen auftreten. So verdanken unsere feinen Obstsorten ihren angenehmen Geruch und ihr feines Aroma zusammengesetzten Aethern gewisser Fettsäuren (vergl. Amylalkohol); auch gibt es ätherische Oele, die als Hauptbestandtheil zusammengesetzte Aether enthalten, wie z. B. das Gaultheriaöl oder Wintergrünöl (das ätherische Oel der nordamerikanischen Gaultheria procumbens aus der Familie der Ericineen), welches aus Salicylsäure-Methyläther (Methylalkohol in Verbindung mit Salicylsäure) besteht. Endlich gehören auch die in den Pflanzen und im Thierkörper so sehr verbreiteten Fette ihrer chemischen Constitution nach zur Gruppe der zusammengesetzten Aether: es sind ätherartige Verbindungen des dreiwerthigen Alkohols Glycerin mit Fettsäuren. Wir werden die Pflanzenfette als eine eigene Gruppe von Pflanzenstoffen später näher beschreiben.

Die einfachen Aether. Die zusammengesetzten Aether oder Ester dürfen nicht mit den einfachen Aethern verwechselt werden, welche sich von den Alkoholen dadurch ableiten, dass an die Stelle des Wasserstoffs der Hydroxylgruppe ein Alkoholradical tritt. Es sind daher in den einfachen Aethern zwei Alkoholradicale durch ein zweiwerthiges Sauerstoffatom miteinander verbunden.

Beispiele:

$C_2H_5.O.C_2H_5 = (C_2H_5)_2O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ = Aethyläther,

$CH_3.O.CH_3 = (CH_3)_2O = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}O$ = Methyläther,

$C_3H_7.O.C_3H_7 = (C_3H_7)_2O = \left.\begin{matrix}C_3H_7\\C_3H_7\end{matrix}\right\}O$ = Propyläther.

Die einfachen Aether entstehen durch Austritt von Wasser aus zwei Alkoholmolecülen; sie können demnach als Anhydride der Alkohole oder als Oxyde der Alkoholradicale betrachtet werden. Verlieren z. B. 2 Mol. Aethylalkohol ein Mol. Wasser, so bildet sich Aethyläther (gewöhnlicher Aether):

$$\underset{\text{Aethyl-alkohol}}{C_2H_5OH} + \underset{\text{Aethyl-alkohol}}{C_2H_5OH} - H_2O = \underset{\text{Aethyläther}}{C_2H_5.O.C_2H_5} \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O.$$

Sind, wie hier, die zwei durch ein Sauerstoffatom vereinigten Alkoholradicale identisch, so werden diese Verbindungen einfache Aether genannt; enthalten sie aber zwei verschiedene Alkoholradicale, so bezeichnet man sie als gemischte Aether. So ist z. B.

$CH_3.O.CH_3$ = Methyläther,
$C_2H_5.O.C_2H_5$ = Aethyläther ein einfacher,
$C_2H_5.O.CH_3$ = Methyläther ein gemischter Aether.

Die einfachen Aether sind neutrale, zum Theil sehr flüchtige, leicht entzündliche, in Wasser nahezu unlösliche Verbindungen, welche sich von den zusammengesetzten Aethern wesentlich dadurch unterscheiden, dass sie durch Alkalien nicht zersetzt werden.

Als Repräsentanten der einfachen Aether sind von allgemeiner Bedeutung:

a) Methyläther (Methyloxyd), $CH_3.O.CH_3 = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}O$, ein Derivat des Methylalkohols. Man bereitet ihn durch Erhitzen von Methylalkohol mit 4 Theilen conc. Schwefelsäure und leitet die Dämpfe durch Natronlauge, welche die mitgehende schweflige Säure zurückhält.

Es ist ein angenehm ätherisch riechendes, entzündbares Gas, welches erst bei einer Kälte von 36° flüssig wird und dann bei —23.6° siedet. 1 Vol. conc. Schwefelsäure absorbirt 600 Vol. Methyläther. In dieser Form lässt er sich beliebig lange aufbewahren. Man verwendet ihn neuerdings statt des Ammoniaks zur Fabrikation von künstlichem Eis (Linde'sche Eismaschine).

b) Aethyläther (Aethyloxyd), gewöhnlich schlechthin Aether, fälschlich oft auch Schwefeläther genannt, $C_4H_{10}O = C_2H_5.O.C_2H_5 = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, ein Derivat des Aethylalkohols, bildet sich beim Erhitzen von Aethylalkohol (Weingeist) mit solchen Substanzen, welche wasserentziehend wirken, wie conc. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorzink u. a.

Im Grossen gewinnt man ihn durch Erhitzen eines Gemisches von 5 Theilen Alkohol und 9 Theilen Schwefelsäure auf 140° C. Wenn diese Temperatur erreicht ist, lässt man durch eine Röhre im Tubulus der Retorte fortwährend so viel Alkohol zufliessen, als Flüssigkeit aus der Retorte abdestillirt, und hält die Temperatur stets auf 140° C.

Durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol bildet sich zuerst unter Abscheidung von Wasser Aetherschwefelsäure:

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_2H_5.OH} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Aetherschwefelsäure}}{C_2H_5H_2SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Die Aetherschwefelsäure wirkt dann bei 140° auf ein zweites Molecül Alkohol ein und zerfällt in Aethyläther und Schwefelsäure:

$$\underset{\text{Aetherschwefelsäure}}{C_2H_5SO_4H} + \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_5.OH} = \underset{\text{Athyläther}}{(C_2H_5)_2O} + \underset{\text{Schwefelsäurehydrat}}{H_2SO_4}$$

Der Aether und das gebildete Wasser destilliren continuirlich ab, während die Schwefelsäure in der Retorte zurückbleibt und in Berührung mit neuem Alkohol wieder Aetherschwefelsäure und Wasser bildet. Die Aetherschwefelsäure zerlegt sich mit Alkohol wieder in Aether und Schwefelsäure und so geht es fort und fort. Man kann deshalb mit einer geringen Menge Schwefelsäure eine grosse Menge Alkohol in Aether verwandeln.

Der Aether ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von angenehmem belebendem Geruche und brennendem Geschmacke. Er ist sehr leicht, hat bei 0° ein spec. Gewicht von 0.736, ist sehr feuergefährlich, entzündet sich leicht und brennt mit leuchtender Flamme, siedet schon bei 34.5°, verflüchtigt sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch und erzeugt dabei starke Verdunstungskälte, was sich leicht beobachten lässt, wenn man einige Tropfen davon auf die Hand oder den Kopf giesst. Umwickelt man die Kugel eines Thermometers mit Baumwolle und träufelt darauf Aether, so fällt das Quecksilber um viele Grade.

Der Aetherdampf ist 37mal schwerer als Wasserstoff, so dass man

ihn wie Kohlensäure aus einem Gefässe in das andere giessen kann. Er ist leicht entzündlich und explodirt, mit Luft gemengt, sehr heftig.

In Wasser ist Aether nur in geringer Menge löslich, er mischt sich damit nicht und schwimmt auf demselben. Dagegen mischt er sich in allen Verhältnissen mit Alkohol. Ein Gemenge von 1 Thl. Aether und 3 Thln. Alkohol ist unter dem Namen Hoffmannische Tropfen bekannt und als Arzneimittel sehr beliebt.

Oxydirende Körper wirken auf Aether in gleicher Weise wie auf Alkohol, es bilden sich Aldehyd und Essigsäure. Schon an der Luft wird er allmählich sauer, noch rascher erfolgt seine Oxydation in Berührung mit metallischem Platin und atmosphärischer Luft (Glühlampe).

Chlor, Brom und Jod geben mit Aether zahlreiche Substitutionsprodukte.

Aether ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Fette, Harze, Wachs, Oele, dann für Schwefel, Phosphor, Jod und Brom. Seine Dämpfe bewirken beim Einathmen Gefühl- und Bewusstlosigkeit; er wurde daher früher bei schmerzhaften chirurgischen Operationen angewendet, ist aber durch Chloroform, Chloralhydrat und Stickstoffoxydulgas verdrängt worden. Lässt man ihn mittelst eines Zerstäubungsapparates auf eine bestimmte Stelle des Körpers einwirken, so erzeugt die starke Abkühlung lokale Gefühllosigkeit.

Ausser den genannten Alkohol-Derivaten gibt es noch zahlreiche andere Abkömmlinge der Alkohole, die aber meist nur theoretisches Interesse haben, weshalb nur die wichtigsten hier erwähnt werden sollen.

Haloidäther. Wird in den Alkoholen die Hydroxylgruppe durch Halogene (Cl, Br, J) ersetzt, so erhält man Verbindungen der Alkoholradicale mit Halogenen, die man Haloidäther oder Halogenderivate nennt. Man stellt diese Substitutionsprodukte durch Erwärmen der Alkohole mit Chlor-, Jod- oder Bromwasserstoffsäure dar.

Die Halogenderivate können auch als Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe betrachtet werden, aus welchen sie durch Ersatz von Wasserstoff durch Halogene unter gleichzeitiger Bildung von Halogenwasserstoff entstehen.

Beispiele:

Chlormethyl = CH_3Cl
Brommethyl = CH_3Br
Jodmethyl = CH_3J
Chloräthyl = C_2H_5Cl
Bromäthyl = C_2H_5Br
Jodäthyl = C_2H_5J u. s. w.

Das Chloräthyl (Aethylchlorür) C_2H_5Cl bildet sich durch Einwirkung von Chlorgas auf Aethan oder durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in ein erwärmtes Gemisch von Alkohol und concentrirter Schwefelsäure. Das entweichende Chloräthyl wird in einem mit Kältemischung umgebenen Rohre verdichtet. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas von durchdringendem, ätherischem Geruch, welches mit smaragdgrüner Flamme brennt und unter + 12° zu einer leicht beweglichen, durchdringend ätherartig riechenden Flüssigkeit verdichtet wird. Das flüssige Chloräthyl siedet bei + 12.2° und verflüchtigt sich äusserst schnell. Alkohol absorbirt es sehr reichlich, so dass man dasselbe am besten in alkoholischer Lösung aufbewahrt.

Nitrokörper. Verbindungen der Alkoholradicale mit der einwerthigen Nitrogruppe NO_2 (dem Radical der Salpetersäure) bezeichnet man als Nitrokörper. Sie können auch als Derivate der Kohlenwasserstoffe betrachtet werden, aus welchen sie durch Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch die Nitrogruppe NO_2 hervorgehen. Man erhält sie durch Einwirkung concentrirter oder rauchender Salpetersäure auf verschiedene Kohlenstoffverbindungen. Die der Klasse der Fettkörper angehörigen Kohlenstoffverbindungen liefern jedoch nur ausnahmsweise Nitroderivate, während alle Benzolverbindungen dazu sehr geneigt sind. Charakteristisch für die Nitrokörper ist, dass sie bei raschem Erhitzen meistens mit Explosion sich zersetzen und mit nascirendem Wasserstoff zu Amidokörpern reducirt werden, indem die Gruppe NO_2 in die Amidogruppe NH_2 übergeführt wird.

Beispiele von Nitroverbindungen:

Nitromethan	$= CH_3 . NO_2$
Nitroäthan	$= C_2H_5 . NO_2$
Trinitromethan (Nitroform)	$= CH(NO_2)_3$.

Nitrile. Verbindungen der Alkoholradicale mit der Cyangruppe CN nennt man Nitrile oder Cyanide der Alkoholradicale. Verbindet sich z. B. das Alkoholradical Methyl, CH_3, mit der Cyangruppe CN, so entsteht Cyanmethyl oder Acetonitril CH_3CN; wird in dieser Verbindung ein Atom Wasserstoff durch die einwerthige Nitrogruppe NO_2 substituirt, so erhält man $CH_2(NO_2).CN$ Nitrocyanmethyl oder die hypothetische Knallsäure, und aus dieser gehen durch Ersetzung zweier Wasserstoffatome durch Metalle die knallsauren Salze hervor, unter denen das Knallquecksilber und Knallsilber die wichtigsten sind.

Das Knallquecksilber (knallsaures Quecksilber) $CHg(NO_2).CN$ kennt man schon seit dem Jahre 1799 und wird in den Zündhütchenfabriken durch Einwirkung von Salpetersäure auf Alkohol bei Gegenwart von Quecksilber dargestellt. Es bildet seidenglänzende Nadeln, schmeckt

süss metallisch und ist sehr giftig. Durch mässigen Schlag, sowie durch Reibung mit harten Körpern explodirt es mit starkem Knall. Die zerstörende Wirkung desselben ist darauf zurückzuführen, dass es momentan unter Erzeugung eines grossen Gasvolumens zersetzt wird. Es zerfällt bei der Explosion wesentlich nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Knallquecksilber}}{CHg(NO_2)CN} = \underset{\text{Kohlenoxyd}}{2\,CO} + \underset{\text{Stickstoff}}{N_2} + \underset{\text{Quecksilber.}}{Hg}$$

Bei der Explosion an freier Luft verbrennt CO (Kohlenoxyd) theilweise oder ganz zu CO_2 (Kohlensäure). 1 g des Salzes entwickelt etwa 240 ccm Gas.

Wenn man Knallquecksilber, etwa so gross wie eine Erbse, auf ein Brett legt und explodiren lässt, so schlägt es, ohne eingeschlossen gewesen zu sein, ein Loch in das Brett, während unter solchen Umständen ein Häufchen Pulver ruhig abbrennt.

Mit $^1/_3$ Salpeter gemengt findet es eine ziemlich ausgedehnte Anwendung zur Anfertigung von Zündhütchen und ähnlichen Zündvorrichtungen.

Das Knallsilber, $CAg_2(NO_2)CN$, explodirt durch Reibung noch leichter als Knallquecksilber und wird zur Anfertigung von Knallbonbons, Knallerbsen, Knallfidibus etc. verwendet.

Sulfäther und Mercaptane. Alkoholradicale können sich auch mit dem zweiwerthigen Schwefel und mit Schwefelwasserstoff verbinden, wodurch Verbindungen entstehen, welche man Sulfäther (Sulfüre) und Mercaptane nennt. Die ersteren sind meist farblose ölartige Flüssigkeiten von höchst widrigem knoblauchartigem Geruch und entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Sulfüren der Metalle; die Mercaptane sind den Sulfhydraten oder Hydrosulfiden der Metalle vollkommen analog und bilden widrig riechende, flüchtige Flüssigkeiten.

a. Sulfäther:

$(CH_3)_2S$ oder $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}S$ = Schwefelmethyl oder Methylsulfür,

$(C_2H_5)_2S$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$ = Schwefeläthyl oder Aethylsulfür,

$(C_5H_{11})_2S$ oder $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}S$ = Schwefelamyl oder Amylsulfür,

$(C_3H_5)_2S$ oder $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}S$ = Schwefelallyl (Knoblauchöl).

b. Mercaptane:

$CH_3.SH$ = Methylmercaptan oder Methylhydrosulfid,
$C_2H_5.SH$ = Aethylmercaptan oder Aethylhydrosulfid,
$C_5H_{11}.SH$ = Amylmercaptan oder Amylhydrosulfid,
$C_3H_5.SH$ = Allylmercaptan oder Allylhydrosulfid.

Amine. Alkoholradicale können auch den Wasserstoff im Ammoniak (NH_3)vertreten, wodurch Verbindungen entstehen, die grosse Aehnlichkeit mit Ammoniak haben, ammoniakartig riechen, den Charakter organischer Basen besitzen und sich, gleich dem Ammoniak, mit Säuren zu Salzen verbinden können. Diese Verbindungen, welche als Abkömmlinge des Ammoniaks aufgefasst werden müssen, nennt man Amine. Je nachdem ein, zwei oder die drei Wasserstoffatome des Ammoniaks substituirt sind, theilt man die Amine ein in primäre (Amidbasen), secundäre (Imidbasen) und tertiäre (Nitrilbasen). Ferner unterscheidet man Monamine, Diamine und Triamine. Die Monamine leiten sich von einem Mol. Ammoniak durch Vertretung des Wasserstoffs durch einwerthige Alkoholradicale ab; die Diamine werden von zwei Molecülen dadurch abgeleitet, dass 2 Wasserstoffatome, und zwar in jedem Molecül-Ammoniak eins, durch ein zweiwerthiges Alkoholradical ersetzt sind. Triamine leiten sich von drei Molecülen Ammoniak durch Eintritt dreiatomiger Radicale an die Stelle des Wasserstoffs ab, sind jedoch sehr unvollkommen bekannt.

Beispiele:

NH_2CH_3 = Methylamin,
$NH(CH_3)_2$ = Dimethylamin,
$N(CH_3)_3$ = Trimethylamin,
$NH_2C_2H_5$ = Aethylamin,
$NH(C_2H_5)_2$ = Diäthylamin,
$N(C_2H_5)_3$ = Triäthylamin,
$NH_2C_6H_5$ = Phenylamin oder Anilin.

Einige dieser organischen Basen werden wir später näher kennen lernen.

Phosphine. Alkoholradicale können auch den Wasserstoff in Phosphor-, Arsen- und Antimonwasserstoff ersetzen, wodurch Verbindungen entstehen, welche den Aminen entsprechen und als Phosphine, Arsine und Stilbine bezeichnet werden; z. B.

$PH_2.CH_3$ = Methylphosphin,
$As(CH_3)_3$ = Trimethylarsin,
$Sb(C_2H_5)_3$ = Triäthylantimon.

Endlich sind auch Verbindungen der Alkoholradicale mit Metallen (Ka, Na, Mg, Zn, Sn, Hg u. a.) bekannt (metallorganische Verbindungen), wie z. B. Zn $(CH_3)_2$ = Zinkmethyl, die aber nur theoretische Bedeutung haben.

Die wichtigsten Alkohole.

I. Einwerthige oder einatomige Alkohole von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n} + 1OH$.

Die primären einatomigen Alkohole sind nicht nur die wichtigsten, sondern auch diejenigen, welche am genauesten studirt sind. Die meisten entstehen bei der Gährung des Zuckers und sind also Gährungsprodukte. Von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe leiten sie sich durch Ersetzung eines Wasserstoffatoms durch die Hydroxylgruppe (OH) ab.

1. Methylalkohol (Holzalkohol oder Holzgeist), $CH_4O = CH_3.OH$, wurde in jüngster Zeit neben Aethylalkohol in einigen nicht gegohrenen Pflanzensäften nachgewiesen. Gutzeit fand sie in ziemlich bedeutender Menge in den Früchten von Heracleum giganteum, von Anthriscus cerefolium und Pastinaca sativa. In Verbindung mit Salicylsäure (als Salicylsäure-Methyläther) bildet Methylalkohol den Hauptbestandtheil eines ätherischen Oeles, das von einem amerikanischen Strauche (Gaultheria procumbens) stammt und im Handel als Wintergrünöl oder Gaultheriaöl vorkommt. Methylalkohol bildet sich bei der trockenen Destillation des Holzes und ist daher in geringer Menge (kaum mehr als 1 %) in den sauren wässerigen Produkten der trockenen Destillation des Holzes, dem sog. rohen Holzessig enthalten, aus welchem er durch Destillation abgeschieden und durch mehrmalige Destillation (Rectification) über gebranntem Kalk von Essigsäure und anderen Beimischungen gereinigt wird.

Man kann Methylalkohol auch durch Destillation von Gaultherialöl (Methyl-Salicylsäure) mit Kalilauge darstellen. Auf synthetischem Wege (künstlich) kann Methylalkohol aus Sumpfgas CH_4 erhalten werden. Wird dieses mit Chlor behandelt, so bildet sich Methylchlorid CH_3Cl, welches mit verdünnter Kalilauge bis auf 100 ° erhitzt, in Methylalkohol und Chlorkalium zerfällt:

$$CH_3Cl + KHO = CH_3.OH + KaCl.$$

Methylalkohol besitzt ganz ähnliche Eigenschaften wie Aethylalkohol oder gewöhnlicher Alkohol. Vollkommen gereinigt bildet er eine farblose Flüssigkeit von 0.807 spec. Gew. und alkoholähnlichem aromatischem Geruche und brennendem Geschmacke. Er siedet schon bei 60.5 ° C., ist brennbar und verbrennt wie Weingeist mit wenig leuchtender, bläulicher Flamme. Mit Wasser, Weingeist und Aether lässt er sich in allen Verhältnissen vermischen; im verdünnten Zustande wirkt er innerlich genommen wie Weingeist berauschend, im concentrirten Zustande als Gift.

Er wird gegenwärtig von den Steuerbehörden benutzt, um den

für die Technik und für chemische Fabriken bestimmten Weingeist behufs Steuerbefreiung zu denaturiren.

Er löst viele Harze, die Fette und ätherische Oele auf. Wegen der hohen Branntweinsteuer verwendet man ihn deshalb in England statt des Weingeistes zur Firnissbereitung und als Brennmaterial; in grosser Menge wird er auch in Anilinfarbenfabriken zur Bereitung von Anilinviolett und Anilingrün gebraucht.

Durch Einwirkung oxydirender Stoffe, z. B. durch Behandeln mit Braunstein und Schwefelsäure, oder in Berührung mit Platinmohr geht er zuerst in Formaldehyd, dann sehr rasch in Ameisensäure (Formylsäure) über. Die wichtigsten Derivate des Methylalkohols sind: Formaldehyd, Ameisensäure, Methyläther und Chlormethyl, welche wir schon kennen gelernt haben.

2. Aethylalkohol, gewöhnlicher Alkohol, Weingeist, Spiritus, C_2H_6O oder $C_2H_5.OH$, enthält in 100 Theilen:

52.1 Kohlenstoff,
13.1 Wasserstoff,
34.8 Sauerstoff.

Schon beim Methylalkohol wurde erwähnt, dass Aethylalkohol in einzelnen Pflanzensäften vorkommt; in geringer Menge bildet er sich auch in zuckerhaltigen Früchten (Aepfeln) durch Zersetzung (Gährung) des Zuckers. Aethylalkohol ist ein Produkt der geistigen Gährung, oder vielmehr ein Produkt der Lebensthätigkeit sehr kleiner Zellen (der Bierhefe), welche bei hinreichender Temperatur und bei Gegenwart von Wasser den Zucker in Alkohol und Kohlensäure spalten. Die näheren Details dieser Zersetzung werden wir beim Traubenzucker kennen lernen.

Geringe Mengen von Aethylalkohol bilden sich bei der trockenen Destillation des Holzes; in neuerer Zeit wurde er von Hemilian[1]) in ziemlicher Menge im rohen Holzgeist aufgefunden.

Im Grossen wird Aethylalkohol in Spiritusfabriken oder Brennereien aus Materialien dargestellt, welche entweder Zucker oder Stärkemehl enthalten, das durch Einwirkung von Malz (Diastase) leicht in Zucker übergeführt werden kann. In Deutschland benutzt man als Rohmaterialien vorzugsweise Kartoffeln, dann Roggen und andere Cerealien, auch Zuckerrüben und den Melasse-Syrup der Rübenzuckerfabriken; in Ungarn, in Italien und Amerika wird als Rohmaterial Mais verwendet.

Die stärkemehlhaltigen Rohmaterialien werden zunächst zerkleinert, dann durch Behandeln mit Gerstenmalz (Maischen) bei einer Temperatur von 65 ° das Stärkmehl möglichst in Zucker umgewandelt (vergl. Stärke-

[1]) Berichte der deutschen Chem. Gesellschaft, 8. Bd. S. 661.

mehl), die zuckerhaltige Maische durch Zusatz von Hefe der geistigen Gährung unterworfen (vergl. Traubenzucker), und aus der gegohrnen Flüssigkeit der Weingeist abdestillirt, wozu besondere Destillationsapparate construirt sind.[1]) Das erste Destillat, der Rohspiritus, ist noch mit Wasser und kleinen Mengen anderer Körper (Fuselöle) verunreinigt. Durch Behandeln mit Kohle lässt er sich entfuseln und durch abermalige Destillation fuselfreier 85—90procentiger Alkohol (Spiritus des Handels) gewinnen. Die letzten Antheile Wasser kann man nur durch wasserentziehende Mittel entfernen, am besten durch gebrannten Kalk oder durch geschmolzenes Chlorcalcium, womit man den Alkohol einige Zeit in Berührung lässt und dann davon abdestillirt. Dieser wasserfreie Alkohol führt im Handel den Namen absoluter Alkohol.[2])

In vielen Gegenden, namentlich im südlichen Ungarn und Croatien, wird aus Zwetschgen, im Schwarzwalde und anderen Orten aus den mit den Kernen zerstossenen Kirschen, die man in Gährung übergehen lässt, Branntwein erzeugt (Zwetschgenbranntwein, Kirschwasser oder Kirschgeist). In Frankreich wird aus geringen Weinen durch Destillation Spiritus mit 60—70 % Alkohol gewonnen, der als Franzbranntwein oder Weinsprit in den Handel kommt. Die beste Sorte ist der gelblich gefärbte Cognac. Durch Vermischen von gereinigtem Branntwein mit etwas gebranntem Zucker (Caramel) und Aetherarten (Cognacessenz) wird Cognac häufig künstlich nachgeahmt.

Rum ist Branntwein, den man in Westindien durch Destillation aus gegohrnem frischem Zuckerrohrsafte oder aus den bei der Zuckerraffinerie erhaltenen Syrup (Melasse) durch Gährung gewinnt. Er ist von gelblich-bräunlicher Farbe, besitzt angenehmen Geruch und Geschmack und enthält 50—70 % Alkohol. Der beste kommt aus Jamaika.

Der meiste Rum des Handels wird aus gereinigtem Kartoffelbranntwein durch Zusatz von Butter-, Ameisensäure-Aether etc. dargestellt.

Arrak ist Branntwein, der in Ostindien aus gemalztem und in Gährung versetztem Reis unter Zusatz des Saftes verschiedener Palmen bereitet wird. Er hat viel Aehnlichkeit mit Rum, riecht noch angenehmer und ist von bräunlicher Farbe.

Der meiste Arrak des Handels ist Spiritus mit ächtem Arrak oder mit Rumäther (meist Ameisensäureäther) versetzt.

Man kann Aethylalkohol auch künstlich aus seinen Elementen darstellen. Leitet man das bei der trockenen Destillation der Steinkohlen, des Holzes sich bildende und im Leuchtgas bis zu 10 % enthaltene Aethylengas (ölbildende Gas), C_2H_4, in concentrirte Schwefelsäure, so wird es

---

[1]) Der nach dem Abtreiben des Alkohols bleibende Rückstand, die sog. Schlempe, ist wegen ihres grossen Gehaltes an Nährstoffen ein vorzügliches Futtermittel und als Viehfutter sehr beliebt. 150—250 kg Kartoffelschlempe haben einen Futterwerth von ca. 50 kg. Heu.

[2]) Als das beste Werk, welches alle Vorgänge und Vorkommnisse in der Spiritusfabrikation bespricht, kann empfohlen werden: Dr. Märcker, Handbuch der Spiritusfabrikation. 2. Auflage, Berlin, 1880 Wiegand, Hempel u. Parey.

mit grosser Begierde absorbirt, wobei sich Aethylschwefelsäure ($C_2H_6SO_4$) bildet. Kocht man diese Verbindung mit Wasser, so zerfällt sie in Alkohol und Schwefelsäure:

$$C_2H_4 + H_2SO_4 = C_2H_6SO_4$$
$$C_2H_6SO_4 + H_2O = C_2H_6O + H_2SO_4$$

Aethylschwefelsäure — Alkohol — Schwefelsäure.

Diese Bereitungsart des Alkohols aus Steinkohlen oder aus Leuchtgas ist aber zu kostspielig und daher im Grossen nicht lohnend; ebenso die Alkoholgewinnung aus Holz, welche bei der Cellulose besprochen werden wird.

Im reinen wasserfreien Zustande bildet Alkohol eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von geistigem, belebendem Geruche und brennendem Geschmacke; das spec. Gew. desselben ist bei 20° C. 0.7978. Er ist leicht entzündlich und verbrennt mit bläulicher, schwach leuchtender Flamme zu Kohlensäure und Wasserdampf, ohne dabei Russ abzuscheiden. Selbst bei der grössten Kälte gefriert Alkohol nicht; wird er einer künstlichen Kälte von — 100° ausgesetzt, so wird er höchstens dickflüssig. Er wird deshalb zur Bestimmung sehr niederer Temperaturgrade in den Weingeistthermometern angewendet. Bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet Alkohol viel leichter als Wasser und siedet (bei 760 mm Barometerstand) schon bei 78.3° C., also um 22° leichter als Wasser; man kann ihn deshalb aus allen weingeisthaltigen Flüssigkeiten, wie Bier, Wein u. s. w. durch Destillation abscheiden.

Zum Wasser besitzt Alkohol eine so grosse Anziehung, dass er der atmosphärischen Luft, dann feuchten organischen Substanzen Wasser entzieht, zugleich aber auch Eiweiss coagulirt. In Folge dessen hat er die Fähigkeit, die Fäulniss organ. Stoffe zu verhindern, worauf sich seine Anwendung zur Conservirung anatomischer und physiologischer Präparate gründet.[1]) Nimmt man starken Alkohol in den Mund, so werden schon nach wenigen Secunden die Epithelzellen der Lippen, der Zunge und der Mundhöhle in Folge der Wasserentziehung weiss, schrumpfen stark zusammen und ganze Lagen des Epithels lösen sich ab. In den Magen gebracht, entzieht er den Magenwänden Wasser, veranlasst heftige Entzündung und erzeugt in Folge dessen Brand. Starker Weingeist, insbesondere absoluter Alkohol, wirkt deshalb innerlich als ein heftiges Gift, mit Wasser verdünnt berauschend.

Mit Wasser lässt er sich in allen Verhältnissen vermischen, wobei Erwärmung und Zusammenziehung (Contraktion oder Volumenverminderung) des Gemisches stattfindet. Mischt man 54 l absoluten Alkohol mit 50 l

[1]) Zum Aufbewahren von kranken und sonstigen Pflanzentheilen hat sich eine aus 20 % Weingeist und etwas saurem schwefligsaurem Kalk (2—8 Tropfen auf 200 ccm Weingeist) bestehende Flüssigkeit sehr gut bewährt.

Wasser, so erhält man nicht 104 l, sondern nur 100 l verdünnten Weingeist. Je mehr Wasser dem Alkohol beigemischt wird, desto mehr erhöht sich der Siedepunkt und das spec. Gewicht desselben. Man kann deshalb in jedem Gemisch von Alkohol und Wasser, wie Branntwein, Weingeist, Spiritus etc. den Alkoholgehalt oder die Stärke desselben am einfachsten durch Bestimmung des spec. Gewichts bei einer constanten Temperatur von 15.5 ° C. ermitteln. Der dem spec. Gewichte entsprechende Alkoholgehalt in Volumen-, sowie in Gewichtsprocenten ist aus berechneten Tabellen ersichtlich, die sich in allen Handbüchern der technischen Chemie finden.[1]) 10 Volumprocente sind = 8.05 Gewichtsprocenten. Zur Bestimmung des spec. Gewichts verwendet man Aräometer oder besser ein Alkoholometer, welches unmittelbar den Gehalt an Alkohol in Procenten angibt. Gewöhnlich besitzen die Alkoholometer eine doppelte Scala, wovon die eine nach Tralles die Volumprocente, die andere nach Richter die Gewichtsprocente angibt. Starker Weingeist (Spiritus) enthält 80—90 %, schwacher etwa 60 %, Branntwein 30—50 % Alkohol.[2])

Weingeist ist ein gutes Lösungsmittel für Harze, ätherische Oele, Alkaloide, Farbstoffe, Seifen, dann für Jod, Brom, Alkalien, für gewisse Salze und Gase (Stickstoffoxydul, ölbildendes Gas, Cyangas, Kohlensäure u. s. w.).

Aus diesen verschiedenen Eigenschaften erklärt sich die vielfache Verwendung, welche Weingeist findet. Man benutzt ihn in der Pharmacie als Lösungsmittel heilkräftiger Stoffe zur Bereitung von Tincturen, als Lösungsmittel für Harze zur Bereitung von Firnissen (Lacken), als Lösungsmittel für ätherische Oele zur Fabrikation wohlriechender Flüssigeiten (Eau de Cologne) und zur Bereitung von Liqueuren; ausserdem verwendet man viel Weingeist zur Essigfabrikation, zum Brennen, zum Füllen der Weingeistthermometer, zur Conservirung fäulnissfähiger Substanzen, und in chemischen Fabriken zur Darstellung der zahlreichen Alkoholpräparate.

Als das empfindlichste Erkennungsmittel für Alkohol kann wohl die Jodoformreaction gelten, die darin besteht, dass man das Destillat mit einer Lösung von Jod in Jodkalium oder mit mässig concentrirter Kali-

---

[1]) Zu empfehlen sind die jüngst erschienenen Alkohol-Tafeln von Otto Hehner, Kreidel's Verlag in Wiesbaden, 1880.

[2]) Um den Alkoholgehalt eines Weines oder Bieres zu bestimmen, lässt man von 100 ccm Wein die Hälfte in einem Liebig'schen Kühler abdestilliren. Es ist dann im Destillat aller Alkohol des Weines enthalten. Füllt man nun dasselbe in ein cylindrisches Standglas und gibt noch 50 ccm. Wasser dazu, mischt die Flüssigkeit, senkt ein Alkoholvolum-Procenten-Aräometer ein, so zeigt dasselbe bei 15 ° C. den Alkoholgehalt des Weines in Volumprocenten an. Man kann jedoch auch das spec. Gewicht des alkoholischen Destillates mit dem Pyknometer (bei 15 ° C.) oder mit der von Westphal verbesserten Mohr'schen Senkwaage bestimmen und daraus den Alkoholgehalt ermitteln. Ebenso lässt sich die Bestimmung des Alkohols im Wein mit dem Geissler'schen Vaporimeter vornehmen.

lauge versetzt und einige Jodstückchen hineinwirft. Beim vorsichtigen Erwärmen auf 60—80 ° C. zeigt sich der safranähnliche Geruch nach Jodoform (CHJ_3), das sich nach dem Erkalten der Flüssigkeit in gelben sechsseitigen Blättchen absetzt. Reiner (weingeistfreier) Methylalkohol gibt mit dem erwähnten Reagens kein Jodoform.

Alle gegohrenen Getränke (Wein, Champagner, Obstwein, Bier, Branntwein) enthalten eine gewisse Menge Alkohol, dem sie ihre Stärke und berauschende Wirkung verdanken.

Nach Blankenhorn und Rösler ist der Alkoholgehalt der deutschen Weine (in Volumprocenten) folgender:

Sachsen (Meissen, Lössnitz)	5.4
Schlesien (Grüneberg)	5.5
Mosel und Saar	9.6
Rheingau	10.9
Hessen (Bergstrasse)	10.2
Pfalz	10.7
Franken (Main und Saale)	11.7
Württemberg	11.4
Baden (Breisgau und Tauber)	11.8

Die rothen französischen Weine enthalten 9—14, Burgunder 9—11, Bordeaux 10—12, Xeres 17, Madeira 17—23, Kapwein 18—22, Champagner 10—12 Volumprocente Alkohol.[1])

Viel alkoholärmer ist das Bier, das in 100 l 4 l (Winterbier) oder 4.5—5 l Alkohol (Sommerbier) enthält. Das weingeistreichste Getränk ist der Branntwein mit 48—50 % Alkohol.[2])

Wirkung alkoholischer Getränke auf die Menschen. Fast alle Völker besitzen alkoholische Getränke, was sich wohl dadurch erklärt, dass mässiger Genuss derselben eines der wirksamsten Reizmittel ist, belebend und anregend auf das Nervensystem und damit auf den ganzen menschlichen Körper wirkt. Die geistigen Functionen werden lebhafter, die Gedankenfolge wird rascher, die Thätigkeit des Herzens wird be-

[1]) In südlichen Ländern (Spanien, Portugal, südl. Frankreich) wird dem Traubenmost oder dem jungen gährenden Weine oft Weingeist zugesetzt, um die Gährung desselben zu erschweren und eine gewisse Menge Zucker im Wein zurückzuhalten. Alle diese süssen Weine enthalten 18—20 Vol. Proc. Alkohol. Im Allgemeinen kann man annehmen, dass Weine mit mehr als 15 Volumprocenten Alkohol künstlich mit Weingeist versetzt worden sind.

[2]) Wein war bekanntlich schon den ältesten Völkern bekannt, ebenso wurde Bier aus Gerste schon im Alterthum bereitet. Branntwein dagegen kannte man noch zu Ende des 10. Jahrhunderts in Deutschland nur als Arzneimittel, aber schon im Jahre 1529 scheint er ein allgemein verbreitetes Getränk gewesen zu sein. Er wurde damals nur aus Wein abdestillirt.

schleunigt und der Stoffwechsel befördert. Im Uebermasse genossen, wirken aber alle alkoholischen Getränke nachtheilig auf den menschlichen Organismus ein und zwar um so mehr, je grösser der Alkoholgehalt derselben ist. Gutes Bier oder leichter Wein ist deshalb starken Weinen vorzuziehen, am schädlichsten ist Branntwein, der bei anhaltendem grösseren Genuss die Symptome einer langsamen Vergiftung (Delirium tremens, Säuferwahnsinn, chronische Entzündungen) hervorruft. Starker Branntweingenuss ist häufig auch die Ursache geistiger Erkrankung. In Preussen sollen $^1/_5$ aller männlichen Irrenhaus-Insassen und $^2/_5$ aller Strafanstalts-Gefangenen Schnapstrinker sein. Die grössten Laster und Verbrechen verdanken oft dem Branntweingenuss ihren Ursprung.

Während bei schwachem Alkoholgenuss die Nerventhätigkeit lebhafter wird, beginnt sie bei stärkerem Gebrauch nach und nach zu erschlaffen. Vor allen Dingen trifft diese Erschlaffung das Gehirn und Rückenmark. Daher verliert der Trunkene die Herrschaft über seine Bewegungen, sein Gang wird schwankend und seine Sprache lallend. Früher glaubte man, starker Genuss alkoholischer Getränke bewirke eine Steigerung der inneren Körperwärme, es ist aber gerade das Gegentheil der Fall. Durch Erweiterung der Blutgefässe vermehrt er die Blutzufuhr nach der Haut, veranlasst dadurch an der Körperoberfläche ein erhöhtes Wärmegefühl (Röthung und Hitze im Gesicht), steigert die Wärmeabgabe und die Verdunstung, so dass die innere Körpertemperatur durchschnittlich um 2° C. und darüber sinkt (starke alkoholreiche Weine bei Fieberkrankheiten).

3. Propylalkohol, Isobutylalkohol (Gährungsalkohol) und Amylalkohol sind Gährungsprodukte, welche neben Aethylalkohol in geringer Menge bei der geistigen Gährung gewisser zuckerhaltiger Flüssigkeiten entstehen. Sie ertheilen dem Spiritus aus Runkelrübenmelasse, dann dem Kartoffel- und Kornbranntwein einen widerlichen unangenehmen Geruch und Geschmack und werden zusammen mit dem Namen Fuselöle bezeichnet.

Alle Fuselöle verflüchtigen sich schwerer, als Alkohol und Wasser, haben auch einen viel höheren Siedepunkt wie der Alkohol, treten daher bei der Destillation der gegohrenen Maische erst gegen Ende der Destillation in grösserer Menge auf und finden sich vorzugsweise im sog. Nachlauf. Man kann sie im käuflichen Branntwein (Schnaps) sehr leicht erkennen, wenn man ein wenig davon in die hohle Hand giesst und die Hände reibt, damit der Alkohol langsam verdunstet. Die weniger flüchtigen Fuselöle bleiben auf der Hand zurück und können leicht an ihrem unangenehmen Geruch erkannt werden.

Für viele Verwendungen ist der Fuselgehalt des Spiritus von Nachtheil. Um denselben zu entfuseln, wird er durch ein Kohlenfilter filtrirt oder mit frisch ausgeglühter Holzkohle, auch mit gekörnter Knochenkohle geschüttelt, welche das Fuselöl absorbiren.

Der Hauptbestandtheil der meisten Fuselöle, besonders des Kartoffel- oder Kornbranntweins ist

Amylalkohol, $C_5H_{10}O$ oder $C_5H_{11}.OH$, der aus dem käuflichen Kartoffelfuselöle durch fractionirte Destillation im reinem Zustande dargestellt wird. Der Name dieses Alkohols ist von Amylum (Stärkmehl) abgeleitet, weil er ein Gährungsprodukt der aus stärkmehlreichen Kartoffeln oder Getreide dargestellten Maische ist.

Es ist eine farblose Flüssigkeit von scharfem brennendem Geschmacke und widerlichem fuselartigem Geruche, der besonders bei starker Verdünnung mit Weingeist hervortritt.

In Wasser löst sich Amylalkohol nur in sehr geringer Menge und schwimmt wie Oel auf demselben, dagegen vermischt er sich in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether. Er ist entzündlich, brennt mit blauer Flamme, siedet aber erst bei 132° C. Auf Papier erzeugt er durchscheinende, den Fettflecken ähnliche Flecken. In verdünntem Zustande wirkt er berauschend, in concentrirtem giftig, er erzeugt Husten, Schwindel, Respirationskrampf, Betäubung. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die stumpfe Betäubung, welche den Schnapsrausch charakterisirt, und die schweren Nachwirkungen desselben durch den Gehalt des Schnapses an Amylalkohol (Fuselöl) veranlasst wird.

Wie unter dem Einflusse von Oxydationsmitteln Methylalkohol in Ameisensäure, Aethylalkohol in Essigsäure übergeht, liefert Amylalkohol durch Oxydation Baldriansäure oder Valeriansäure, die in geringer Menge in der Baldrianwurzel vorkommt und den Geruch des alten Käses mit bedingt.

Man benutzt Amylalkohol, ebenso wie Methyl-, Aethyl- und Butylalkohol, namentlich in England zur Fabrikation von zusammengesetzten Aethern gewisser Fettsäuren, die unter dem Namen Fruchtäther bekannt sind, weil sie bei grosser Verdünnung mit Weingeist den angenehmen Geruch gewisser Obstsorten und Früchte entwickeln. Verschiedene Fruchtäther gebraucht man, um Parfümerien, dem Gefrornen, Bonbons, ferner Liqueuren, Rum etc. einen gewissen Obstgeruch zu ertheilen. Durch Mengung verschiedener Aether lassen sich fast alle Fruchtgerüche darstellen.

Die Fabrikation dieser Fruchtäther oder Fruchtessenzen bildet jetzt einen bedeutenden Industriezweig. Sie werden durch Destillation des Natriumsalzes der Fettsäure und einer Mischung des fraglichen Alkohols mit Schwefelsäure dargestellt.

Ananasgeruch gibt buttersaures Aethyl (Butteräther $C_4H_9O_2.C_2H_5$), im Handel als Ananasöl oder Ananasäther bekannt. Die alkoholische Lösung desselben hat sehr verdünnt ganz den Geruch der Ananasfrucht.

Birngeruch besitzt essigsaures Amyl (Essigsäure-Amyläther), in alkoholischer Lösung als Birnöl oder Birnäther im Handel.

Aepfelgeruch besitzt valeriansaures Amyl (Valeriansäure-Amyläther), in Alkohol gelöst als Apfelöl oder Apfeläther im Handel.

Erdbeerengeruch zeigt essigsaures Aethyl mit essigsaurem Amyl und buttersaurem Aethyl vermischt.

Aprikosengeruch: buttersaures Aethyl mit etwas Amylalkohol.

Pfirsichgeruch: ameisensaures Aethyl (Ameisenäther).

Die betreffenden Aether werden in verschiedenen Verhältnissen in Weingeist gelöst, je nach der Intensität des Geruchs, den man erlangen will.

Der charakteristische Geruch, den alle Weine besitzen, wird auch durch einen Aether, den sog. Oenanthäther (ein Gemisch von Caprinsäure- und Caprylsäureäther) verursacht. Wahrscheinlich wird auch das „Bouquet" oder die Blume der Weine durch gewisse Aetherarten bedingt, die sich beim Lagern der Weine aus den vorhandenen Fuselölen und Säuren durch längere gegenseitige Einwirkung erzeugen. Most, welcher eine gewisse Menge freier Säure enthält, gibt einen bouquetreicheren Wein, als solcher Most, der sehr zuckerreich ist, aber nur geringe Mengen freier Säuren enthält; so sind die Rheinweine, welche viel freie Säure enthalten, viel bouquetreicher, als die südlichen (französischen oder spanischen) Weine. Es ist daher anzunehmen, dass die Säuren an der Bildung des Bouquets betheiligt sind.

Ungesättigte einwerthige Alkohole von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-1}OH$.

Die hierher gehörigen Alkohole leiten sich von den Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe ab; sie enthalten 2 Atome Wasserstoff weniger als die entsprechenden gesättigten Alkohole der ersten Gruppe; es sind ungesättigte Verbindungen, die noch zwei freie Verwandtschaftseinheiten besitzen und deshalb die Fähigkeit haben, sich direct mit 2 Atomen eines einwerthigen Elementes, z. B. mit Cl_2 zu verbinden.

Es ist bis jetzt nur ein hierher gehöriger Alkohol bekannt:

Allylalkohol, C_3H_6O oder $C_3H_5(OH)$, der das einwerthige Radical Allyl, C_3H_5, enthält. Eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die sich in Wasser leicht auflöst, bei 103° C. siedet und mit stark leuchtender Flamme brennt. Man bereitet diesen Alkohol am besten durch Destillation von Glycerin mit Oxalsäure.

Durch Einwirkung oxydirender Substanzen geht dieser Alkohol unter Verlust von 2 Atomen H zuerst in Acrylaldehyd oder Acroleïn,

$C_3H_4O = C_3H_3(OH)$, dann durch weitere Sauerstoffaufnahme in Acrylsäure, $C_3H_3O(OH)$ über.

Das Acroleïn (von acer, scharf) oder Acrylaldehyd bildet sich bei der trocknen Destillation oder bei starkem Erhitzen der Fette, dann bei starkem Erhitzen von Glycerin durch Austritt von Wasser:

$$\underset{\text{Glycerin}}{C_3H_5(OH)_3} = \underset{\text{Acroleïn}}{C_3H_4O} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O}.$$

Ebenso entsteht Acroleïn, wenn Glycerin mit wasserentziehenden Substanzen (saurem schwefelsaurem Kali oder Phosphorsäureanhydrid) erhitzt wird.

Es ist eine farblose Flüssigkeit von äusserst starkem, unangenehmem Geruch, deren Dampf die Schleimhäute der Nase und der Augen sehr stark angreift. Der widrige, höchst unangenehme, stechende, zu Thränen reizende Geruch, welcher bei starkem Erhitzen oder beim Auslassen der Fette in Kesseln über freiem Feuer (wo ein Anbrennen derselben nicht zu vermeiden ist), beim Ueberlaufen der Milch, beim Ausblasen eines Talglichtes oder einer Oellampe wahrgenommen wird, wenn der Docht noch fortglimmt, rührt von Acroleïndämpfen her, die beim Erhitzen der Fette durch Zersetzung des Glycerins gebildet werden.

Wie alle anderen Aldehyde reducirt Acrylaldehyd ammoniakalische Silberlösung und gibt mit Ammoniak Acroleïnammoniak. Bringt man es in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam (nascirenden Wasserstoff) in Berührung, so nimmt es Wasserstoff auf und verwandelt sich in Allylalkohol. An der Luft namentlich in Berührung mit Platinschwarz wird es zu Acrylsäure oxydirt.

Von den zahlreichen Derivaten des Allylalkohols sind ferner für uns beachtenswerth:

Allylsulfid oder Schwefelallyl, $(C_3H_5)_2S$, der Hauptbestandtheil des Knoblauchöls und des ätherischen Oels der Zwiebeln (vergl. ätherische Oele), das man künstlich durch Erwärmen von Allyljodid mit Schwefelkalium in alkoholischer Lösung erhält.

Allylsulfocyanür oder Allylrhodanür, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\CN\end{matrix}\right\}S$, der Hauptbestandtheil des flüchtigen oder ätherischen Senföls, das wir ebenfalls bei den ätherischen Oelen näher kennen lernen werden.

Es wird künstlich dargestellt, indem man Allyljodid mit Silbersulfocyanat zusammenbringt.

II. Zweiwerthige oder zweiatomige Alkohole (Glycole).

Treten in den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe an die Stelle von 2 Wasserstoffatomen 2 Hydroxylgruppen, so erhält man zweiwerthige

Alkohole, die wegen ihres süsslichen Geschmackes auch den Namen Glycole führen:

C_2H_6 Aethan gibt $C_2H_4(OH)_2$ Aethylenalkohol oder Aethylenglycol,
C_3H_8 Propan gibt $C_3H_6(OH)_2$ Propylenalkohol oder Propylenglycol,
C_4H_{10} Butan gibt $C_4H_8(OH)_2$ Butylenalkohol oder Butylenglycol,
C_5H_{12} Pentan gibt $C_5H_{10}(OH)_2$ Amylenalkohol oder Amylenglycol u. s. w.

Die zweiatomigen Alkohole unterscheiden sich von den einatomigen Alkoholen (Methyl-, Aethylalkohol u. s. w.) dadurch, dass sie 1 Atom Sauerstoff mehr enthalten:

Aethylalkohol C_2H_6O,	Aethylenalkohol $C_2H_6O_2$,
Propylalkohol C_3H_8O,	Propylenalkohol $C_3H_8O_2$,
Butylalkohol $C_4H_{10}O$,	Butylenalkohol $C_4H_{10}O_2$,
Amylalkohol $C_5H_{12}O$,	Amylenalkohol $C_5H_{12}O_2$ u. s. w.

Die Radicale der zweiwerthigen Alkohole, Aethylen C_2H_4, Propylen C_3H_6, Butylen C_4H_8, Amylen C_5H_{10} u. s. w. (vergl. die Kohlenwasserstoffe der Aethylengruppe S. 102) gehen aus den entsprechenden einwerthigen durch Verlust von 1 Atom H hervor.

Diese zweiwerthigen Alkoholradicale enthalten 1 Atom Wasserstoff weniger als die entsprechenden einwerthigen Alkoholradicale; unter Austritt von 1 Atom H können daher die letzteren in zweiwerthige Alkoholradicale übergehen:

$$\underset{\text{Aethyl}}{C_2H_5} - H = \underset{\text{Aethylen}}{C_2H_4},$$
$$\underset{\text{Propyl}}{C_3H_7} - H = \underset{\text{Propylen}}{C_3H_6},$$
$$\underset{\text{Butyl}}{C_4H_9} - H = \underset{\text{Butylen}}{C_4H_8} \text{ u. s. w.}$$

Aus den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe entstehen die zweiatomigen Alkoholradicale durch Austritt von 2 Atomen H:

$$\underset{\text{Aethan}}{C_2H_6} - 2H = \underset{\text{Aethylen}}{C_2H_4},$$
$$\underset{\text{Propan}}{C_3H_8} - 2H = \underset{\text{Propyl}}{C_2H_6} \text{ u. s. w.}$$

Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure oder Natriumamalgam) werden sie wieder in die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe umgewandelt:

$$\underset{\text{Aethylen}}{C_2H_4} + H_2 = \underset{\text{Aethan}}{C_2H_6}$$

Sämmtliche zweiwerthige oder zweiatomige Alkoholradicale sind ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die zwei freie Verwandtschaftseinheiten ent-

halten und in Folge dessen die Fähigkeit besitzen, sich direkt mit zwei einwerthigen Atomen, z. B. Cl_2, Br_2, J_2, oder auch mit zwei einwerthigen Atomgruppen, z. B. mit $(HO)_2$ verbinden zu können.

Analog den einatomigen Alkoholen liefern auch die zweiatomigen Alkohole zahlreiche Derivate oder Abkömmlinge: Aldehyde, Säuren, einfache Aether, zusammengesetzte Aether, Metallverbindungen, Haloidäther (Verbindungen der zweiatomigen Alkoholradicale mit 2 Atomen Cl, Br, J), die aber vorwiegend nur theoretisches Interesse haben.

Beachtenswerth ist, dass die zweiatomigen Alkohole durch Behandlung mit oxydirenden Stoffen zwei Säuren liefern können: bei gemässigter Oxydation werden in ihnen 2 Wasserstoffe durch Sauerstoff ersetzt und es entstehen intermediäre Säuren, welche nur eine Carboxylgruppe enthalten; bei stärkerer Oxydation werden noch zwei weitere Wasserstoffe durch Sauerstoff vertreten und es entstehen Säuren mit 2 Carboxylgruppen, welche zum Alkohol in einer ähnlichen Beziehung stehen, wie die Essigsäure zu Aethylalkohol.

Der Aethylenalkohol oder Aethylenglycol $C_2H_4(OH)_2$ geht z. B. durch Einwirkung von Oxydationsmitteln zuerst in Glycolsäure, dann in Oxalsäure über.

$$\underset{\text{Aethylenglycol}}{C_2H_4(OH)_2} \text{ oder } \begin{matrix} CH_2(OH) \\ | \\ CH_2(OH) \end{matrix} + 2\,O = \underset{\text{Glycolsäure}}{\begin{matrix} CH_2(OH) \\ | \\ COOH \end{matrix}}$$

$$\underset{\text{Glycolsäure}}{\begin{matrix} CH_2(OH) \\ | \\ COOH \end{matrix}} + 2\,O = \underset{\text{Oxalsäure}}{\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}} \text{ oder } C_2H_2O_4$$

Die Glycolsäure enthält nur 1 Carboxylgruppe (COOH), die Oxalsäure dagegen zwei.

Der Zusammenhang zwischen zweiatomigen Alkoholen und zweiatomigen Säuren geht aus Folgendem hervor:

		Erste Säuren:	Zweite Säuren:
Aethylenglycol $C_2H_6O_2$	gibt	Glycolsäure $C_2H_4O_3$	u. Oxalsäure $C_2H_2O_4$,
Propylenglycol $C_3H_8O_2$	gibt	Milchsäure $C_3H_6O_3$	u. Malonsäure $C_3H_4O_4$,
Butylenalkohol $C_4H_{10}O_2$	gibt	Butilactinsäure $C_4H_8O_3$	u. Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$ u. s. w.

Die wichtigsten zweiwerthigen Alkohole (Glycole) sind:

a. Aethylenalkohol (Aethylglycol, Glycol) $C_2H_4(OH)_2$, eine wasserhelle, etwas dickliche, süss schmeckende Flüssigkeit, die bei 197.5° C. siedet und in

Alkohol und Wasser leicht löslich ist. Geht durch Oxydation zuerst in Glycolsäure, dann in Oxalsäure äber.

Man erhält diesen Alkohol durch Einwirkung von Kalihydrat auf Essigsäure-Aethylenäther.

b. Propylenalkohol (Propylglycol) $C_3H_6(OH)_2$, eine farblose, dickliche, süss schmeckende Flüssigkeit, die bei 188° C. siedet, in Wasser und Weingeist leicht löslich ist. Durch Oxydation geht dieser Alkohol zuerst in Milchsäure, dann in Malonsäure über.

Man erhält ihn wie den vorigen durch Einwirkung von Kalihydrat auf Essigsäure-Propylenäther.

c. Butylenalkohol (Butylglycol) $C_4H_8(OH)_2$, eine farblose, dickliche Flüssigkeit von süssem und aromatischem Geschmacke, die bei 183° C. siedet und in Wasser und Weingeist leicht löslich ist.

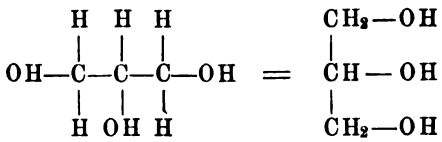
d. Amylenalkohol (Amylglycol) $C_5H_{10}(OH)_2$, eine farblose, syrupartige, bitterschmeckende Flüssigkeit, welche bei 177° C. siedet und in Wasser und Weingeist leicht löslich ist.

Man erhält ihn in analoger Weise wie den Aethyl und Propylalkohol.

III. Dreiwerthige oder dreiatomige Alkohole.

Die dreiwerthigen Alkohole leiten sich von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe durch Ersetzung von 3 Wasserstoffatomen durch 3 Hydroxylgruppen ab.

Bis jetzt kennt man nur einen einzigen dreiwerthigen Alkohol näher: das Glycerin (Glycerylalkohol, Oelsüss), $C_3H_8O_3 = C_3H_5(OH)_3$ oder



Das Radical dieses Alkohols ist Glyceryl $= C_3H_5$.

In der Natur kommt Glycerin als solches im freien Zustande nicht vor, sondern findet sich nur in Verbindung mit Fettsäuren, als zusammengesetzter Aether in den Fetten des Pflanzen- und Thierreiches und kann aus diesen durch Verseifung (mittelst Bleioxyd, Kalk, Kali) abgeschieden werden, wobei die Fette in Fettsäuren (welche sich mit den basischen Körpern zu Seifen verbinden) und in Alkohol (Glycerin) zerfallen.

Gegenwärtig gewinnt man das Glycerin im Grossen als Nebenprodukt in den Stearinsäurefabriken bei der Bereitung der Stearinsäure, wo thierische Fette (Rinds- und Hammelstalg) durch überhitzten Wasserdampf oder durch Schwefelsäure zersetzt werden, wodurch sie direkt in Glycerin und Fettsäuren zerfallen (vergl. Fette). Die abgeschiedenen Fettsäuren (Stearin- und Palmitinsäure) dienen zur Stearinsäurekerzenfabrikation, das Glycerin

(Rohglycerin) wird durch Destillation mittelst überhitzten Wasserdampfes gereinigt.

In geringer Menge bildet sich Glycerin bei der geistigen Gährung des Zuckers (100 Theile Zucker liefern 2.5—3.6 Theile Glycerin); es ist daher in allen gegohrenen alkoholhaltigen Getränken, im Wein und im Bier enthalten. 1 l reiner Wein enthält 6—8 g Glycerin.

Das wasserfreie reine Glycerin bildet eine farblose, syrupdicke, geruchlose Flüssigkeit, die so süss wie Zucker schmeckt und deshalb auch Oelsüss genannt wird. Es reagirt vollkommen neutral, ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, destillirt mit überhitztem Wasserdampf ganz unverändert über, verdunstet nicht und trocknet an der Luft nicht ein, sondern ist im Gegentheil sehr hygroskopisch, zieht mit Begierde Wasser an (bis zu 50 %) und bleibt bei gewöhnlicher Temperatur stets flüssig und geschmeidig. Lässt man es längere Zeit bei 0° C. bis + 5° C. stehen, so erstarrt es unter Umständen langsam und bildet dem Kandiszucker ähnliche, harte, sehr hygroskopische Krystalle, welche zwischen 10 und 17° C. schmelzen. Bei 290° C. siedet Glycerin unter theilweiser Zersetzung; bei 150° C. entzündet es sich und verbrennt mit Hilfe eines Dochtes mit bläulicher, schwach leuchtender Flamme vollkommen geruchlos. Auf heisse Platten gegossen oder mit wasserentziehenden Substanzen (conc. Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid) erhitzt, zersetzt es sich unter Entwickelung höchst stechender, übelriechender Dämpfe von Acroleïn (S. 135).

Das Glycerin löst Kupferoxyd, Bleioxyd, Kalk, Baryt, Strontian, auch einige Salze, wie Kupfervitriol, auf.

Bei Anwesenheit gewisser Spaltpilze (Schizomyceten) geht verdünntes Glycerin bei 30—40° in Gährung über, wobei als Gährungsprodukte Kohlensäure und Wasserstoffgas, dann vorwiegend normaler Butylalkohol und normale Buttersäure gebildet werden. Nebenbei entstehen Spuren von Aethylalkohol und eine höhere Fettsäure, wahrscheinlich Capronsäure (A. Fitz).

Durch mässige Oxydation von Glycerin mit Salpetersäure bildet sich unter Verlust von 2 Atomen H und Aufnahme von Sauerstoff die Glycerinsäure, $C_3H_6O_4$ (vergl. Säuren).

Glycerin findet in der Medicin, in der Technik und Hauswirthschaft vielfache Anwendung.

Häufig verwendet man reines Glycerin als Verbesserungsmittel von Wein und Bier, um diese Getränke vollmundiger, haltbarer und süss schmeckend zu machen (auf 100 l Wein 1—3 l, auf 100 l Bier $^1/_4$—$^1/_2$ l ganz reines Glycerin). [1]) Auch zum Versüssen von Liqueuren wird Glycerin benutzt.

---

[1]) Nach Scheele, dem Entdecker des Glycerins, ist das Versüssen der Weine mittelst Glycerin unter dem Namen „Scheelisiren" bekannt. Es gibt verschiedene Methoden zur

Weil es an der Luft nicht eintrocknet, benutzt man es zum Anstreichen von Gegenständen, die von der Luft abgeschlossen und vor Oxydation geschützt oder weich erhalten werden sollen. Es verhindert das Rosten eiserner Gegenstände (der Gewehrläufe), dient statt Wasser zum Füllen der Gasuhren, um im Winter das Gefrieren derselben zu verhindern; mit Modellirthon zusammengeknetet, erhält man eine Masse, welche lange Zeit feucht und plastisch bleibt. Ein kleiner Zusatz von Glycerin schützt die Tinte, Stempelfarben und Schnupftabak vor dem Austrocknen.

Ferner benutzt man Glycerin zur Fabrikation der sog. Glycerinseifen, zum Einreiben von Maschinentheilen, zum Conserviren gewisser Früchte, Eier und anatomischer Präparate, und als Aufbewahrungsmittel mikroskopischer Präparate.

Einreibungen von Glycerin machen die Haut geschmeidig, dienen zur Heilung rissig gewordener Hände und aufgesprungener Lippen, als Mittel gegen Hautentzündungen, gegen Blasen und Hautabschürfungen an Füssen bei angestrengten weiten Märschen, als Schutzmittel gegen den bei Gletscherwanderungen oder auf Schneefeldern oft eintretenden Sonnenbrand u. s. w.

Auch gibt es kaum ein besseres Mittel gegen die Folgen von Verbrennungen an Körpertheilen, als wasserhelles, syrupdickes Glycerin. Sowohl bei Verbrühungen mit kochendem Wasser als bei Verbrennungen mit Wasserdämpfen und direkter Flamme entstehen niemals Blasen oder gar Eiterungen, wenn sofortige Einreibung mit concentrirtem Glycerin erfolgt.[1])

Fügt man zu zwei Theilen gesättigter Seifenlösung einen Theil klares concentrirtes Glycerin, so lassen sich aus dieser Mischung ganz ausserordentlich grosse Seifenblasen machen, die in den prächtigsten Farben spielen.

Setzt man dem Leim oder einer Auflösung von Gummi arabicum eine kleine Menge Glycerin zu, so wird die Klebkraft derselben wesentlich verstärkt.

Von den sehr zahlreichen Umwandlungsprodukten oder Derivaten des Glycerins haben besondere praktische Bedeutung die zusammengesetzten Aether des Glycerins (Glycerinester oder Glyceride), welche durch chemische Vereinigung des Glycerins mit unorganischen oder organischen Säuren unter Austritt von Wasser entstehen.

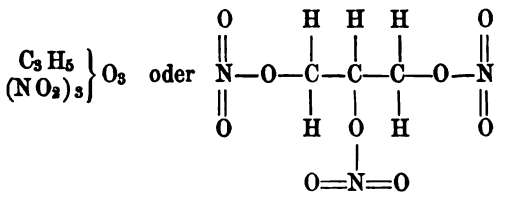
Prüfung der Weine auf Glycerin. Nach Reichhardt fügt man dem Weinextrakte (Abdampfrückstand des Weines) gelöschten Kalk hinzu bis zur schwach alkalischen Reaktion. Hierdurch werden Bernsteinsäure und Zucker in die in Alkohol unlöslichen Kaliverbindungen übergeführt. Kocht man den Trockenrückstand sodann mit 90procentigem Alkohol aus, so hinterbleibt beim Eindunsten des Filtrates im Wasserbad das Glycerin völlig rein und fast farblos, auch bei Rothweinen. Völlig reiner Wein enthält nur 0.9—1.6 % Glycerin. Bei gallisirten Weinen findet sich in der alkoholischen Lösung gleichzeitig der von Neubauer beobachtete Dextrin ähnliche Körper, leicht erkennbar in der Verdickung des Abdampfrückstandes. Derselbe kann dann noch vom Glycerin geschieden werden durch wiederholte Behandlung mit absolutem Alkohol oder auch etwas Zusatz von Aether, wo sodann dieser aus dem Stärkezucker herrührende Körper hinterbleibt.

[1]) Als Heilmittel gegen Brandwunden wird in neuerer Zeit auch doppelt kohlensaures Natron empfohlen, das man sofort auf die Wunde streut und einen angefeuchteten Leinwandstreifen darüber legt.

Das Glycerin als solches kann sich aber mit Säuren ebensowenig verbinden, als sich der Alkohol mit Säuren direkt vereinigt. Immer wird bei der Einwirkung von Säuren auf Alkohol der Wasserstoff des Hydroxyls durch ein Säureradical ersetzt und Wasser abgeschieden. Da nun Glycerin 3 Hydroxylgruppen enthält, so können daraus 3 Reihen zusammengesetzter Aether gebildet werden: Mono-, Di- und Triglyceride, je nachdem an die Stelle von 1, 2 oder 3 Wasserstoffatomen 1, 2 oder 3 Säureradicale treten. Werden im Glycerin die 3 Atome Wasserstoff der Hydroxylgruppen durch 3 Radicale der eigentlichen Fettsäuren (Palmitinsäure, Stearinsäure) oder durch 3 Radicale der Oelsäure ersetzt, so bilden sich Triglyceride (Tristearin, Tripalmitin und Trioleïn), welche als wesentliche Bestandtheile der Fette auftreten. Die im Pflanzen- und Thierkörper enthaltenen Fette sind Gemenge solcher Triglyceride (vergl. Fette).

Von den zusammengesetzten Aethern des Glycerins mit anorganischen Säuren ist von besonderer Bedeutung

Salpetersäureglycerid, Salpetersäure-Glycerinester, fälschlicher Weise Nitroglycerin genannt, von der Formel



Vergleichen wir diese Strukturformel mit der des Glycerins, so erkennen wir sofort, dass das Nitroglycerin aus dem Glycerin entsteht, wenn die 3 Wasserstoffatome des Hydroxyls durch 3 Mol. Nitryl (NO_2) ersetzt werden.

Diese Verbindung wurde 1847 von dem Italiener Sobrero entdeckt, aber erst durch den schwedischen Ingenieur Nobel (1863) in die Technik eingeführt und im Grossen dargestellt. Seitdem wird viel Glycerin zur Nitroglycerin- beziehungsweise Dynamitfabrikation gebraucht. Setzt man zu einer kalten Mischung von 1 Volumtheil concentrirter Salpetersäure und 2 Volumtheilen concentrirter Schwefelsäure in einem dünnen Strahl unter beständigem Umrühren etwas reines Glycerin und schüttet dann das Ganze in eine grössere Menge kalten Wassers, so scheidet sich auf dem Boden eine farblose oder hellgelbliche ölartige Flüssigkeit ab, die äusserlich sehr genau dem Glycerin gleicht, aber beim Erhitzen auf 250°, oder durch einen starken Schlag, Stoss mit grösster Heftigkeit explodirt, beim Anzünden aber ohne Explosion ruhig verbrennt. Diese Verbindung, welche beim Abkühlen unter $+8^0$ zu einer aus krystallinischen Nadeln bestehenden

Masse erstarrt (gefriert), in Wasser unlöslich ist, dagegen in Alkohol, Aether, Benzol sich leicht löst, bildet das durch seine furchtbaren Wirkungen so berühmt und berüchtigt gewordene Nitroglycerin.[1]) Die Zersetzungsprodukte, welche sich bei der Explosion bilden, bestehen wesentlich aus Kohlensäure und Stickstoff, dann aus Wasserdampf und Sauerstoff, was aus folgender Gleichung sich ergibt:

$$\underset{\text{Nitroglycerin}}{2\,C_3H_5(NO_2)_3O_3} = \underset{\text{Kohlensäure}}{6\,CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{5\,H_2O} + \underset{\text{Stickstoff}}{6\,N} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O}.$$

Nitroglycerin enthält somit etwas mehr Sauerstoff, als zur vollständigen Verbrennung seines Kohlenstoffs und Wasserstoffs nothwendig ist.

Dynamit. Früher hat man Nitroglycerin unter dem Namen Nobel'sches Sprengöl zum Sprengen der Felsen angewendet. Da es aber durch Schlag oder Stoss so leicht explodirt und besonders während des Transportes schon mehrmals grosses Unglück angestellt hat, so wird gegenwärtig nicht mehr das flüssige Nitroglycerin, sondern der im Jahre 1867 von Nobel zuerst dargestellte und jetzt allbekannte Sprengstoff, Dynamit genannt, benutzt. Dieses Präparat besteht aus einer Mischung von einem Viertheil (25 %) Infusorienerde oder Kieselguhr (die in einem mächtigen Lager bei Oberohe in Hannover vorkommt) und 3 Viertheilen (75 %) Nitroglycerin. Es bildet eine gelbe oder bräunliche teigartige Masse, die in aus Pergamentpapier hergestellten Patronenhülsen verpackt in den Handel gebracht wird. Die Infusorienerde dient als poröser Körper nur zum Aufsaugen des Nitroglycerins; in Ermangelung derselben kann man auch Kreide, gebrannten und gemahlenen Thon, Holzmehl, Kohlenpulver, Kleie u. s. w. verwenden. Das Dynamit wirkt fast genau proportional seinem Nitroglyceringehalte. Die Wirksamkeit des reinen Nitroglycerins ist mindestens 10 mal so gross als die des Schiesspulvers. Dynamit mit 75 % Nitroglycerin hat demnach dann etwa die 7—8fache Kraft eines gleich grossen Gewichtes gewöhnlichen Sprengpulvers, ist aber auch etwa 4 mal so theuer als dieses. Ueberdies äussert das Dynamit auch eine bedeutende Wirkung nach unten, welche Eigenschaft dem Schiesspulver fehlt. Wir erinnern an die bekannte furchtbare Dynamit-Explosion zu Bremerhaven, die so heftig war, dass die zurückgedrängte Luft sich nicht rasch genug hat fortbewegen können, so dass das Pflaster in den Erdboden hineingedrückt wurde.

Die grosse Sprengkraft des Nitroglycerins gegenüber dem Schiesspulver erklärt sich dadurch, dass dasselbe Gewicht Nitroglycerin beim Ver-

[1]) Innerlich genommen wirkt Nitroglycerin (oder Dynamit) schon in kleinen Dosen sehr giftig und wurde bereits zu Vergiftungen verwendet.

brennen ein 3 mal grösseres Gasvolumen gibt als das Schiesspulver und bei der Verbrennung desselben weit mehr Wärme entwickelt wird, wodurch den Gasmolecülen eine ungeheuere bewegende Kraft verleiht wird. Endlich sind im Nitroglycerin in einem und demselben Molecül die Sauerstoff- und Kohlenstoffatome vereinigt, wodurch eine plötzliche Verbrennung und augenblickliche Entwicklung des grossen Gasvolumens herbeigeführt wird, während beim Schiesspulver die Kohlenstoffatome in der Kohle und die Sauerstoffatome im Salpeter verschiedenen Molecülen angehören, weshalb die Verbrennung eine gewisse, wenn auch sehr kurze Zeit beansprucht, und die Erzeugung der Gase nicht wie beim Nitroglycerin momentan erfolgt.

Guter Dynamit explodirt weder durch Stoss noch durch Schlag. Man hat schon ein mit Dynamit gefülltes Fass aus einer Höhe von 6 m auf ein Steinpflaster fallen lassen, ohne dass Entzündung oder Explosion eingetreten ist. Ebenso kann man Dynamitpatronen in weichem Zustande ohne jede Gefahr zerbrechen, mit dem Messer zerschneiden oder mit Holz klopfen. Gefrorener, d. h. fester Dynamit ist gefährlicher als weicher. Die Entzündung desselben geschieht mit einer mit Knallquecksilber gefüllten Zündkapsel und einer Zündschnur oder mit Hilfe eines electrischen Funkens. Die Detonation des Knallquecksilbers bewirkt die Explosion des Sprengstoffes. Bei Sprengungen werden die mit Knallzünder versehenen Patronen in die Bohrlöcher etc. eingesenkt oder auf die zu sprengenden Objecte aufgelegt und nur leicht zugedeckt.

Lose in einem offenen Fässchen enthaltener Dynamit, durch eine Cigarre entzündet, brennt mit grosser Flamme ohne Explosion langsam ab; ebenso verbrennt Dynamit ruhig und geräuschlos über einer Flamme, überhaupt im offenen Raume; gewaltige Explosionen entstehen aber im geschlossenen Raume, wo die Wände einen Widerstand gegen die durch die Entzündung entwickelten und eine rasche Ausdehnung anstrebenden Gase bilden.

Man benutzt Dynamit zum Füllen von Bomben, zum Sprengen unter Wasser, zum Sprengen von Eis, zur Zerstörung von Mauern, Brücken, zum Sprengen von Felsen beim Grubenbau, Tunnelbau u. s. w. Einige Kilogramm Dynamit, in Sprengbüchsen eingeschlossen, genügen, Mauern und Gewölbe, hölzerne Joch- und eiserne Gitterbrücken zu zerstören und dicke Eisenplatten zu durchlöchern. Man hat sich des Dynamits mit Erfolg auch schon in der Forst- und Landwirthschaft zum Stockroden in Wäldern, zur Bodenlockerung bei Urbarmachungen und felsigem Untergrund, überhaupt zur Lockerung festen, harten Untergrundes bedient.

Die Kosten dieser Sprengcultur sind jedoch bei grösseren Bodenflächen so bedeutend, dass man von diesem Verfahren nur in vereinzelten Fällen

Anwendung macht.[1]) In Frankreich, England, Holland, Italien sind solche Sprengculturversuche mit Erfolg durchgeführt worden.

IV. Vierwerthige oder vieratomige Alkohole.

Der einzige bis jetzt bekannte vierwerthige Alkohol ist der

Erythrit, $C_4H_{10}O_4 = C_4H_6(OH)_4$. Derselbe kommt mit Oxalsäure verbunden in gewissen Flechtenarten vor (namentlich in Roccellaarten) und ist auch in einer Alge (Protococcus vulgaris) nachgewiesen worden. Er bildet grosse, farblose, süss schmeckende Krystalle, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Die concentrirte wässrige Lösung liefert durch Oxydation mittelst Platinmohr die Erythrinsäure, $C_4H_8O_5$, eine krystallinische, sehr zerfliessliche Masse.

V. Fünfwerthige oder fünfatomige Alkohole.

Als fünfwerthiger oder fünfatomiger Alkohol kann nach Hamann aufgefasst werden der

Quercit (Eichelzucker), $C_6H_{12}O_5 = C_6H_7(OH)_5$, ein in den Eicheln und in der Eichenrinde neben Traubenzucker enthaltener, süss schmeckender Stoff, der in farblosen Prismen krystallisirt.

Der dem Quercit isomere Pinit oder Fichtenzucker, $C_6H_{12}O_5$, ist ein Bestandtheil des Harzes einer in Australien und Californien vorkommenden Fichte (Pinus lambertiana). Von dem Harze getrennt bildet er farblose, warzige Krystalle, schmeckt fast so süss wie Rohrzucker und löst sich leicht in Wasser auf.

VI. Sechswerthige oder sechsatomige Alkohole.

a) Mannit (Mannazucker), $C_6H_{14}O_6 = C_6H_8(OH)_6$, leitet sich wahrscheinlich von dem Kohlenwasserstoff Hexan (C_6H_{14}) der Sumpfgasreihe durch Ersetzung von 6 Wasserstoffatomen durch 6 Hydroxylgruppen ab. Er kommt im Pflanzenreiche sehr verbreitet vor. In geringer Menge hat man Mannit in vielen Pilzen, z. B. in den essbaren Schwämmen, dann in einigen Algen, in der Sellerie, in der Wurzel von Cyclamen europaeum, in den Blättern von Syringa vulgaris, im Kirsch- und Apfelgummi, im Safte (Splint) der Lärchen, der Linden, im Bastsafte der Eschen nachgewiesen.

---

[1]) Wer sich für die Verwendung des Dynamits näher interessirt, dem empfehlen wir: Mahler, die Sprengtechnik im Dienste der Land- und Forstwirthschaft, Wien 1877, oder Tranzl, die Dynamite, ihre Eigenschaften und Gebrauchsweise, sowie ihre Anwendung in der Land- und Forstwirthschaft, Berlin 1876.

Hamm, die Sprengcultur, Versuche und Erfahrungen über Bodenlockerung und Stockrodung mittelst Dynamitsprengungen, Berlin und Leipzig 1877.

In grösserer Menge findet er sich in allen Theilen des Olivenbaumes, insbesondere in den Blättern, Blüthen und jungen grünen Früchten, während er in den reifen Früchten und in den abgefallenen Blättern völlig verschwunden ist. Nach den Arbeiten von Luca scheint er in diesem Baume dieselbe physiologische Rolle zu spielen, wie die Stärke und Glycose in anderen Pflanzen.[1])

Am reichlichsten ist Mannit in der sog. Manna enthalten, dem eingetrockneten Safte einiger Eschenarten: Fraxinus ornus und rotundifolia, die in Griechenland, Kleinasien, Italien, namentlich in Sicilien und Calabrien vorkommen. Der Saft dieser Bäume fliesst aus der Rinde theils freiwillig, theils in Folge gemachter Einschnitte aus und bildet nach dem Eintrocknen die Manna, welche im Handel in Form gelber oder brauner Stücke vorkommt, einen widerlich süssen Geschmack besitzt und in der Medicin als gelindes purgirendes Mittel gebraucht wird.[2])

Die besseren Sorten der Manna enthalten bis zu 80 % Mannit, der leicht abgeschieden werden kann, wenn man die Manna mit Alkohol auskocht und die Lösung krystallisiren lässt.

Er bildet kleine seidenglänzende Nadeln, ist in Wasser und kochendem Alkohol leicht löslich, hat einen süssen Geschmack und ist als solcher nicht gährungsfähig.

Man kann Mannit aber auch künstlich aus Glycose (Traubenzucker) erhalten, wenn man auf die Lösung desselben nascirenden Wasserstoff (mittelst Natriumamalgam und Wasser erzeugt) einwirken lässt. Durch Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff geht dann Glycose in Mannit über:

$$\underset{\text{Glycose}}{C_6H_{12}O_6} + H_2 = \underset{\text{Mannit}}{C_6H_{14}O_6}.$$

Eine derartige Zersetzung erleidet Glycose oder Traubenzucker auch bei der sog. schleimigen Gährung oder Mannitgährung, worunter man die durch gewisse Fermente (Bacterien) bei höherer Temperatur (30 bis 40° C.) veranlasste Zersetzung des Zuckers in eine schleimige gummi-

---

[1]) Sachs, Experimental-Physiologie der Pflanzen, Leipzig bei Engelmann 1865, S. 359.

[2]) Mit der officinellen Manna darf das Manna der Bibel nicht verwechselt werden. Das Sinai'sche Manna soll nach Ehrenberg in Folge der Verwundung der Zweige von Tamarix mannifera durch den Stich einer Schildlaus (Coccus-Art) ausfliessen. Es wird noch immer von den Mönchen des Klosters Sinai in ziemlicher Menge gesammelt und bildet eine Einnahmsquelle dieses Klosters. Berthelot hat das Sinai'sche Manna untersucht und gefunden, dass es keinen Mannit enthält, sondern aus Rohrzucker, Invertzucker und Dextrin besteht. In 100 Theilen fand er: 55 Theile Rohrzucker, 25 Theile Invertzucker und 20 Theile Dextrin. Mithin hat Sinai'sches Manna eine ganz ähnliche Zusammensetzung wie der Honigthau auf Lindenblättern (vergl. „Fruchtzucker").

ähnliche Substanz (Gährungsgummi oder Dextran), Mannit, Kohlensäure und Wasserstoffgas versteht.

Diese Gährung tritt zuweilen in eiweiss- und zuckerhaltigen Flüssigkeiten, z. B. in jungen, noch nicht vergohrenen Weissweinen auf, welche dadurch trübe, wolkig und zuletzt zäh und dickflüssig (schleimig) werden (Zäh- oder Langwerden der Weine). Auch die zuckerreichen Säfte der Zuckerrüben, Möhren nehmen in Folge eingetretener Schleimgährung oft schleimige Beschaffenheit an.

Erwärmt man eine wässerige Mannitlösung mit Platinmohr längere Zeit auf 30—40° C., so verwandelt sich Mannit unter Aufnahme von 2 At. Sauerstoff in Mannitsäure $C_6H_{12}O_7$ und in einen direkt gährungsfähigen, aber optisch inactiven Zucker: Mannitose, $C_6H_{12}O_6$.

Durch Oxydation mittelst concentrirter Salpetersäure geht Mannit in Zuckersäure ($C_6H_{10}O_8$) und Oxalsäure ($C_2H_2O_4$) über.

Löst man Mannit in einem Gemenge von conc. Salpetersäure und Schwefelsäure auf, so bildet sich Salpetersäure-Mannitäther oder Nitromannit, $C_6H_8(NO_2)_6O_6$; weisse feine Nadeln, die im Wasser unlöslich sind, sich leicht in kochendem Alkohol und in Aether auflösen, durch Schlag heftig explodiren und bei stärkerem Erhitzen verpuffen.

b) Dulcit, $C_6H_{14}O_6 = C_6H_8(OH)_6$, ein mit dem Mannit isomerer sechswerthiger Alkohol, findet sich in verschiedenen Pflanzen (Evonymus europaeus, Rhinantus christa galli, Melampyrum nemorosum), in grosser Menge in der Dulcitmanna, einer aus Madagascar kommenden Mannaart, deren Ursprung unbekannt ist.

Er bildet grosse prismatische Krystalle des monoklinischen Systems, ist von schwach süsslichem Geschmack, löst sich schwerer in Wasser als Mannit und ist in kochendem Alkohol beinahe unlöslich. Er ist ebenso wie Mannit der geistigen Gährung nicht fähig, liefert aber durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure keine Zuckersäure, sondern die isomere Schleimsäure.

Als Abkömmlinge der sechsatomigen Alkohole $C_6H_8(OH)_6$ können betrachtet werden die

Dritte Gruppe der Pflanzenstoffe:

Kohlenhydrate.[1])

Der grösste Theil der verbrennlichen Substanz des Pflanzenkörpers besteht aus Verbindungen, welche in einem Molecül 6 oder 12 Atome

[1]) Obgleich wir über die chemische Constitution der Kohlenhydrate noch wenig wissen und diese Gruppe deshalb eigentlich erst bei den „Verbindungen von unbekannter chemischer

Kohlenstoff und die Elemente des Wassers, Wasserstoff und Sauerstoff, in demselben Verhältniss enthalten wie im Wasser (H_2O). Man kann daher diese allgemein verbreiteten Pflanzenstoffe als Verbindungen des Kohlenstoffs mit den Elementen des Wassers, oder als Hydrate des Kohlenstoffs betrachten, und bezeichnet diese Gruppe von Verbindungen deshalb mit dem Namen Kohlenhydrate. Da sie in keiner Pflanze und in keinem Pflanzentheil fehlen, so bilden sie auch sehr werthvolle und wichtige Bestandtheile der vegetabilischen Nahrungsmittel und Futterstoffe.[1]) Bei der Verwesung abgestorbener Pflanzen und Pflanzentheile (der Wurzelrückstände, des Strohs, der abgefallenen Blätter, des Holzes u. s. w.) liefern die Kohlenhydrate das Hauptmaterial zur Humusbildung.

Allgemeiner Charakter. Sämmtliche Kohlenhydrate sind feste indifferente Körper, die weder den ausgesprochenen Charakter von Säuren, noch den von Basen besitzen; sie sind nicht flüchtig, theils krystallisirbar (Zucker), theils amorph (Gummi) oder organisirt (Stärke, Cellulose) und sind so nahe mit einander verwandt, dass sie im Pflanzenkörper sehr leicht in einander übergehen und auch auf künstlichem Wege nach einer Richtung hin leicht in einander übergeführt werden können. Alle im Wasser löslichen Kohlenhydrate, mit Ausnahme des Inosits, lenken die Polarisationsebene des Lichtes ab, die meisten nach rechts, einige (Levulose, Gummi) nach links.

Bei der trocknen Destillation werden sie zersetzt und erzeugen u. a. saure Produkte (Essigsäure) d. h. Dämpfe, welche sauer reagiren. Beim Schmelzen mit Kali- oder Natronhydrat entsteht aus allen Kohlenhydraten durch Oxydation Oxalsäure. Durch Kochen mit verdünnten Säuren verwandeln sie sich in Traubenzucker oder Glycose; ebenso werden sie durch Einwirkung gewisser Fermente leicht zersetzt. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure liefern einige Kohlenhydrate durch unvollkommene Oxydation ähnlich wie Mannit Zuckersäure, andere dagegen verhalten sich wie der sechswerthige Alkohol Dulcit und erzeugen Schleimsäure. Zuckersäure liefern: Glycose (Traubenzucker), Levulose (Fruchtzucker), Rohrzucker, Dextrin, Stärkemehl und Cellulose; Schleimsäure erzeugen: Milchzucker, Lactose (ein Umwandlungsprodukt des Milchzuckers), dann die Gummiarten und Pflanzenschleime.

Constitution" abgehandelt werden sollte, so reihten wir sie wegen ihrer grossen Verbreitung im Pflanzenreiche und als Abkömmlinge der sechswerthigen Alkohole gleich hier an.

[1]) Im thierischen Körper kommen nur wenige Kohlenhydrate vor: im Blute findet sich eine geringe Menge Zucker, und die Milch enthält als wesentlichen Bestandtheil ein Kohlenhydrat: den Milchzucker.

Einzelne Kohlenhydrate, wie Traubenzucker und Dextrin, kann man leicht künstlich aus anderen Kohlenhydraten darstellen, aber die künstliche Erzeugung der verbreitetsten Kohlenhydrate (der Cellulose, des Stärkmehls, des Rohrzuckers) ist bis jetzt noch nicht gelungen, sie sind nur als Produkte des Stoffwechsels der Pflanzen bekannt.

Eintheilung der Kohlenhydrate. Nach ihrer Zusammensetzung zerfallen die Kohlenhydrate in folgende 3 Gruppen:

1. Cellulose-Gruppe. Die Körper dieser Gruppe sind nach der empirischen Formel $C_6H_{10}O_5$ zusammengesetzt; wahrscheinlich haben aber die meisten ein höheres (doppeltes, dreifaches oder sechsfaches) Moleculargewicht, da sie sich beim Kochen mit verdünnten Säuren gewöhnlich in mehrere Kohlenhydrate spalten. So zerfällt Stärke in Glycose (Traubenzucker) und Dextrin.

Zur Cellulose-Gruppe gehören folgende Pflanzenbestandtheile: Cellulose oder Zellstoff, Stärke (Amylum), Inulin, Dextrin und Gummi.

Alle diese Körper sind nicht krystallisirbar, während die Glieder der beiden anderen Gruppen, mit Ausnahme der Levulose, in Krystallen erhalten werden können.

Die richtige Molecularformel für Stärkemehl, Inulin, Dextrin, Gummi ist wahrscheinlich $6\ C_6H_{10}O_5 + H_2O$ oder $C_{36}H_{62}O_{31}$; für Cellulose dürfte sie $2\ C_6H_{10}O_5 = C_{12}H_{20}O_{10}$ sein. Möglicherweise entstehen daher Cellulose, Stärke, Gummi durch Zusammentreten oder durch Verdichtung mehrerer Molecüle Glycosen $C_6H_{12}O_6$ unter Austritt von Wasser.

Durch Aufnahme von Wasser gehen die Glieder der Cellulose-Gruppe leicht in die Kohlenhydrate der nächsten (Traubenzucker-) Gruppe über.

2. Traubenzucker-Gruppe oder Glycosen-Gruppe von der empirischen Formel $C_6H_{12}O_6$. Die Glieder dieser Gruppe sind sehr wahrscheinlich Aldehyde der sechswerthigen Alkohole $C_6H_8(OH)_6$, gebildet durch Austritt von 2 Atomen Wasserstoff: aus Mannit $C_6H_{14}O_6 = C_6H_8(OH)_6$ entsteht durch Abgabe von 2 Atomen Wasserstoff $C_6H_{12}O_6$ oder $C_6H_7O(OH)_5$ = Glycose.

Die Aldehyd-Natur dieser Kohlenhydrate ergibt sich aus der Thatsache, dass sie aus ammoniakalischer Silberlösung Silber reduciren, überhaupt kräftige Reductionsmittel sind, und dass einige von ihnen durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam und Wasser) in die entsprechenden Alkohole übergeführt werden. So verwandelt sich Traubenzucker ($C_6H_{12}O_6$) durch Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff in Mannit ($C_6H_{14}O_6$), Lactose

($C_6H_{12}O_6$) in Dulcit ($C_6H_{14}O_6$). Es scheint somit Glycose ein Aldehyd des Mannites, Lactose ein Aldehyd des Dulcites zu sein.[1])

Der Glycosen-Gruppe gehören folgende Pflanzenbestandtheile an:

Traubenzucker (Glycose oder Dextrose),

Fruchtzucker (Levulose),

Lactose (ein Zersetzungsprodukt des Milchzuckers) und

die nicht gährungsfähigen Zuckerarten: Sorbin, Inosit u. Arabinose.

Für Traubenzucker und Fruchtzucker ist charakteristisch, dass sie direkt gährungsfähig sind, d. h. unter Einwirkung von Hefe unmittelbar in Alkohol und Kohlensäure zerfallen:

$$C_6H_{12}O_6 \text{ gibt } \underset{\text{Alkohol}}{2\,(C_2H_6O)} + \underset{\text{Kohlensäure.}}{2\,CO_2}.$$

3. Rohrzucker-Gruppe (Saccharosen) von der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$. Die Glieder dieser Gruppe:

Rohrzucker (Saccharose),

Maltose (Malzzucker),

Milchzucker,

Mycose,

Melitose,

Melezitose und

Synanthrose

sind als Anhydridverbindungen der Traubenzucker-Gruppe zu betrachten und können durch Zusammentreten (Condensation) zweier Glycosenmolecüle unter Wasserabgabe entstehen. Man nennt deshalb diese Gruppe auch Dyglycosen-Gruppe:

$$\underset{\substack{\text{Trauben-}\\\text{zucker}}}{2\,C_6H_{12}O_6} - H_2O = \underset{\text{Rohrzucker.}}{C_{12}H_{22}O_{11}}$$

Beim Kochen mit verdünnten Säuren oder durch Einwirkung gewisser Fermente nehmen die meisten Körper dieser Gruppe wieder 1 Molecul Wasser auf und zerfallen in 2 Zuckerarten der Glycosen-Gruppe. So spaltet sich z. B. Rohrzucker beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder durch Einwirkung von Fermenten unter Aufnahme von H_2O in Glycose und Levulose (Invertzucker):

$$\underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underbrace{\underset{\text{Glycose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Levulose}}{C_6H_{12}O_6}}_{\text{Invertzucker.}}$$

$$\underset{\text{Milchzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \text{ gibt } \underset{\text{Lactose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Glycose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Mit Ausnahme der Maltose und Synanthrose sind die Körper der Rohrzucker-Gruppe nicht direkt gährungsfähig, d. h. sie unterliegen der geistigen

[1]) Andere Reactionen der Zuckerarten deuten darauf hin, dass sie Ketonalkohole sind.

Gährung erst dann, wenn sie durch Einwirkung gewisser Fermente in Zuckerarten der Glycosen-Gruppe gespalten sind.

I. Cellulose-Gruppe.

1. Cellulose oder Pflanzenzellstoff.

Die Cellulose bildet die Grundsubstanz aller vegetabilischen Zellmembranen, vom höchsten Baume bis zu den Pilzen abwärts.

Die Zusammensetzung der reinen Cellulose wird durch die Formel $C_6H_{10}O_5$ oder wohl richtiger durch die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ ausgedrückt.[1]) Dieser Formel entsprechend sind in 100 Theilen enthalten:

Kohlenstoff	44.44
Wasserstoff	6.17
Sauerstoff	49.39
	100.00

Vorkommen der Cellulose im Pflanzenreiche. Es gibt keinen zweiten organischen Pflanzenbestandtheil, der in so grosser Menge und so allgemein verbreitet vorkommt als die Cellulose, was sich dadurch erklärt, dass die Wandungen der Zellen und Gefässe, aus welchen der Pflanzenkörper aufgebaut ist, der Hauptsache nach aus dieser Verbindung bestehen. Es ist sogar ein charakteristisches Merkmal aller pflanzlichen Zellen, dass sie von einer stickstofffreien Cellulosemembran umschlossen sind. Dadurch unterscheiden sie sich von den Zellen des thierischen Körpers, die in der Regel gar keine Membran besitzen und nur aus einem weichen Protoplasmaklümpchen bestehen oder von einer dünnen Haut umgeben sind, die stickstoffhaltig ist.[2]) Die Cellulose liefert somit das Hauptmaterial zur Bildung der Zellhäute und bildet die Grundsubstanz des festen Skeletts oder des Gerüstes aller Pflanzengewebe und des gesammten Pflanzenkörpers. Aber

---

[1]) Nach den Untersuchungen von C. v. Nägeli (Sitzungsb. der bayr. Akad. d. Wiss. 1863) besteht die Substanz der vegetabilischen Zellmembranen in vielen Fällen nicht aus einer einzigen Verbindung, sondern aus zwei isomeren Körpern, die innig mit einander gemengt sind und durch verschiedene Löslichkeit sich von einander unterscheiden. Der eine derselben kann zuweilen schon durch kaltes oder kochendes Wasser ausgezogen werden, und die Lösung desselben färbt sich durch wässerige Jodlösung blau. In anderen Fällen ist wochen- oder monatelange Einwirkung einer verdünnten Säure erforderlich, um den leichter löslichen Bestandtheil auszuziehen und vom schwerer löslichen zu trennen.

[2]) Zum Begriff der Zelle ist demnach die Zellhaut nicht nothwendig, dagegen ist eine lebende Zelle nicht denkbar ohne eiweisshaltiges Protoplasma und Zellkern, die den werthvollsten Theil aller Zellen bilden. Im Thierreiche findet sich die Cellulose als Bestandtheil des Mantels der Tunicaten (Mantelthiere), doch ist die Identität der thierischen Cellulose (Tunicin) mit der Pflanzencellulose noch nicht sicher entschieden.

nur so lange die Zellen sehr jung sind, besteht ihre Membran bis auf ein Minimum von mineralischen Stoffen (Asche) aus reiner Cellulose. In dem Maasse, als die Pflanzen an Alter zunehmen, verdicken sich die Zellwände mehr und mehr, d. h. sie verholzen, indem verschiedene Stoffe, theils organische, theils mineralische sich zwischen die Molecüle der Cellulosemembran einlagern und die ursprüngliche Zellhaut durchdringen oder inkrustiren, wodurch die Zellwände und folglich das Zellgewebe selbst dicker, fester, härter und unschmiegsamer wird, ohne aber die Fähigkeit der Durchdringbarkeit für wässerige Flüssigkeiten zu verlieren.

Diese verschiedenen neben der Cellulose in den verholzten Zellen eingelagerten Stoffe bezeichnet man zusammen als „inkrustirende oder verholzende Substanzen."

Nach den bis jetzt gemachten Beobachtungen steht die Inkrustirung der Zellwände stets in direktem Zusammenhang mit der allmählichen Abnahme der protoplasmatischen Thätigkeit der betreffenden Gewebe; sie erstreckt sich gewöhnlich nicht auf die ganze Masse der Zellhaut, sondern vollzieht sich schichtenweise in der verdickten Membran.

Die Substanz, welche die physikalische Veränderung der verholzten Zellmembranen vorzugsweise verursacht und den charakteristischen Hauptbestandtheil der inkrustirenden Substanz bildet, hat man mit dem Namen Holzstoff oder Lignin belegt. Es ist eine organische Verbindung, welche sehr wahrscheinlich durch Metamorphose aus einzelnen Cellulose-Molecülen hervorgeht und einen wesentlichen Bestandtheil aller verholzten Zellen bildet. Wir werden auf diese Substanz näher zurückkommen.

Diese verschiedenen fremden Einlagerungen, welche in den älteren verholzten Pflanzengeweben neben der Cellulose vorkommen, lassen sich durch bestimmte Lösungsmittel (Wasser, verdünnte Säuren und Alkalien, Alkohol und Aether) zum grössten Theile entfernen, so dass dann unreine Cellulose, sog. Rohfaser, als Rückstand bleibt.

Arm an Cellulose oder Rohfaser sind alle jungen, saftreichen, in lebhafter Entwicklung begriffenen pflanzlichen Gebilde, deren Zellen dünnwandig sind, wie z. B. junge Blätter und Stengel, junges Gras, Klee und andere Futterpflanzen im jugendlichen Alter, dann die fleischigen Wurzeln, Zwiebeln, Knollen und fleischigen Früchte; in dem Maasse als die Pflanzen älter werden, vermehrt sich ihr Rohfasergehalt absolut und relativ.

Diese Zunahme des Rohfasergehalts mit dem Alter ergibt sich aus folgenden analytischen Ergebnissen:

Rissmüller fand[1])

[1]) Landw. Vers.-Stationen, 17. Bd., S. 21.

	am 7. Mai	11. Juni	14. Juli	11. Aug.	11. Sept.	27. Okt.	18. Nov.
a. in 1000 Stück junger frischer Buchenblätter. .	7.69	22.38	31.92	29.93	26.06	22.45	28.62 g
b. in 100 Thln. vollkommen trockener Buchenblätter	14.46	20.72	21.96	22.19	21.44	21.25	25.52 g

Rohfaser.

100 Gewthl. Trockensubstanz des oberirdischen Theiles der Inkarnatkleepflanzen enthielten nach A. Weiske[1]):

am 31. Mai	28. Juni	26. Juli
17.16	30.48	41.62 % Rohfaser.

100 Gewthle. Trockensubstanz der Pferdezahn-Maispflanzen enthielten:

am 7. Juni	28. Juni	26. Juli	30. Aug.	13. Sept.
18.29	28.53	34.25	30.16	36.26

100 Gewthle. Trockensubstanz der gelben Lupinen enthielten nach C. Wein[2]):

am 1. Juli (vor der Blüthe)	22. Juli (Beginn d. Blüthe)	24. Aug. (Schotenansatz)	24. Sept. (Reife)
19.38	23.64	33.53	36.88 % Rohfaser.

Alle älteren und abgestorbenen Pflanzentheile, deren Zellwandungen stark verholzt sind, zeichnen sich durch grossen Rohfasergehalt aus. Am reichsten daran ist das Holz und andere holzige Theile der Gewächse, der Bast, die Gefässbündel, die Hülsen, Spelzen, die harten Fruchtschalen, das Stroh, hartstengliches Gras, alter Klee und andere Futterpflanzen nach der Blüthezeit. Unter allen Gewächsen produciren die Bäume die meiste Cellulose, denn nicht nur das Holz des Stammes und der Aeste, sondern auch die Blätter und die Wurzeln bestehen zum grössten Theil daraus. In den Samen bildet Cellulose einen Hauptbestandtheil der Hülsen und Schalen (der Kleie), während das Innere (der Kern) derselben arm daran ist.

Aus fast reiner Cellulose besteht die Baumwolle[3]), die gebleichte Lein- und Hanffaser und die daraus gefertigten Gewebe (Leinwand und Baum-

---

[1]) Landw. Jahrb. 8. Bd. S. 835.

[2]) Landw. Vers.-Stat. 1880. 26. Bd. S. 192.

[3]) Nach Analysen von A. H. Church u. H. Müller enthält die rohe Baumwolle:

Wasser	7.56— 7.00 %
Cellulose	91.15—91.35 %
Fett	0.51— 0.40 %
Stickstoffhaltige Substanzen etc. .	0.67— 0.50 %
Asche	0.11— 0.12 %

wollenzeug), dann ungeleimtes Papier, besonders schwedisches Filtrirpapier (ein Filz aus Cellulosefäserchen), und das Mark von Hollunderstämmen. Auch das vegetabilische Elfenbein, (die beinharte Nuss einer südamerikanischen Palme, Phytelephas macrocarpa), welches ausgedehnte Anwendung zur Immitation von Elfenbeinarbeiten und im gefärbten Zustande zu Nachahmungen von Korallen und Türkisen findet, besteht im Wesentlichen aus Cellulose; ebenso die Waldwolle, eine Faser, welche schon seit mehreren Jahren zu Carlsruhe in Oberschlesien, dann im Thüringer Wald, in Jönköping in Schweden, Wageningen in Holland und anderen Orten aus den langen grünen Nadeln 60—70jähriger Kiefern (Pin. sylv.) gewonnen wird und als Material für Watte etc. Verwendung findet. Die Gewinnung dieser Faser geschieht in der Weise, dass man die Nadeln zunächst mit heissen Wasserdämpfen auslaugt und dann die holzigen Theile des Rückstandes entweder durch Behandeln mit kochender Sodalösung oder durch eine Reihe mechanischer Operationen von der Cellulose trennt.

Das Sammeln der Nadeln geschieht während der Wintermonate in Schlägen und Durchforstungen in der Weise, dass die Arbeiter die kleinen Zweige mit den Nadeln abbrechen oder abschneiden und diese auf Schlitten etc. nach Hause bringen, wo am Abend die ganze Familie sich mit dem Abpflücken der Nadeln beschäftigt. Die Nadeln werden zunächst möglichst lufttrocken gemacht und dann in Bottichen mit doppeltem Boden mit Wasserdämpfen gebrüht, wobei zwei Nebenprodukte gewonnen werden, nämlich Kiefernadel-Extrakt und Kiefernadel-Oel, eine Art Terpentinöl. Ersteres wird durch Eindampfen des beim Dämpfen der Nadeln aus den Bottichen abfliessenden Wassers, letzteres durch Condensation der aus den Bottichen durch Röhren abgeleiteten Dämpfe hergestellt. Aus 1 Ctr. Nadeln erhält man etwa 1¼ Pfd. Extrakt, aber nur 70—80 g Oel, das als wirksames Einreibungsmittel bei rheumatischen Leiden verwendet wird.

Die gedämpften Nadeln werden dann unter Stampfen gebracht und bei beständigem Zufliessen von Wasser so lange bearbeitet, bis die harte Hülle der Nadeln sich losgelöst hat. Um aus der unreinen Waldwolle den Schmutz zu entfernen, kommt sie in einen Waschholländer, aus dem man sie zuletzt mit dem Wasser auf einen dicht mit Latten belegten Boden ausfliessen lässt, auf dem die Waldwolle liegen bleibt, während das Wasser abfliesst.

Das Trocknen der gereinigten Waldwolle geschieht in Centrifugalmaschinen und zuletzt in warmen Räumen. Vermittelst einer Presse wird sie in viereckige Ballen von 1 Ctr. Gewicht gepresst und so in den Handel gebracht.

Die Fabrik zu Karlsruhe in Oberschlesien braucht pro Jahr zur Bereitung von 1300 Ctr. Waldwolle im Durchschnitt ca. 4000 Ctr. rohe Kiefernadeln.[1]) Daraus werden drei Sorten Waldwolle fabricirt:

a. Die feinste Sorte zu Steppdecken, wozu pro Ctr. 10–12 Ctr. Nadeln nothwendig sind,
b die mittlere Sorte (gewöhnliche Waldwolle), die vorzugsweise zur Polsterung von Eisenbahnwaggons I. und II. Classe gebraucht wird und pro Centner 3—4 Ctr. rohe Nadeln erfordert,

[1]) Zeitschr. für Forst- und Jagdwesen, 8. Bd. (1876) S. 425.

c. die grobe Sorte zur Ausfüllung der Zwischenwände der Eisenbahnwaggons, die sich nur wenig von den rohen Nadeln unterscheidet.

1 Ctr. der feinsten Waldwolle kostet 50 Mk.
1 „ der mittelfeinen Waldwolle kostet 30 Mk.
1 „ der groben Waldwolle kostet 13.50 Mk

Als Polsterungsmaterial der Möbel (Sophas, Stühle etc.) verdient die Waldwolle für sich oder mit Rosshaaren vermischt, alle Beachtung, denn sie schützt den Ueberzug völlig gegen Motten und lässt betreffs der Bequemlichkeit nichts zu wünschen übrig.

Cellulose-(Rohfaser-)Gehalt verschiedener Vegetabilien.

Da die Cellulose (Rohfaser) auch einen wesentlichen Bestandtheil der Futter-Gewächse bildet, so ist es von Interesse, den mittleren Rohfasergehalt derselben kennen zu lernen.

Mittlerer Gehalt der Futterstoffe an Rohfaser.

	%
a. Heu (lufttrocken).	
Wiesenheu, mittel	26.3
„ sehr gut	21.9
„ vorzüglich	19.3
Rothklee, mittel	26.0
„ sehr gut	24.0
„ vorzüglich	22.2
Luzerne, mittel	33.0
„ sehr gut	26.6
Esparsette, in der Blüthe	27.1
Laubfutter, Ende Juli	14.2
Baumblätter, vollkommen trocken, im Sommer	18—20
im Herbst	20—22
b. Grünfutter (frisch).	
Gras, kurz vor der Blüthe	6.0
Weidegras	4.0
Futterroggen	7.9
Wickhafer	5.4
Rothklee vor der Blüthe	4.5
„ in voller Blüthe	5.8
Luzerne, ganz jung	5.0
„ Anfang der Blüthe	9.5
Futterlaub, Juli	7.6
Ulmenblätter	5.6
Pappellaub, Anf. Oktober	9.3
Weisskraut	2.0
Runkelrübenblätter	1.3
Aepfel und Birnen	4.3
c. Stroh (lufttrocken).	
Winterweizen	48.0
Winterroggen	54.0
Wintergerste	48.4
Hafer	40.0
Erbsenstroh	38.0
Ackerbohnenstroh	34.0
d. Spreu.	
Weizen	36.0
Roggen	29.9
Hafer	34.0
Gerste	30.0
e. Wurzeln und Knollen (frisch).	
Zuckerrübe	1.3
Kartoffeln	1.1
Futterrunkel	0.9
Mohrrübe	1.7
Stoppelrüben	0.9

	%		%
f. Körner:		Gerstenkörner	7.1
Weizenkörner	3.0	Haferkörner	11.20
Weizenkleie, grobe . . .	10.1	Erbsen	6.4
Weizenmehl	0.7	Linsen	6.9
Roggenkörner	3.5	Ackerbohnen	9.4

Cellulose oder Rohfasergehalt verschiedener Hölzer. Nach den analytischen Bestimmungen, welche von Franz Schulze nach seiner (unten beschriebenen) Methode ausgeführt wurden, beträgt der Gehalt an Cellulose:

	%
im Kiefernholz	58.01
„ Akazienholz	52.94
„ Hainbuchenholz	48.41
„ Erlenholz	47.97
„ Steincichenholz	45.88

Hugo Müller in London bestimmte in verschiedenen lufttrockenen Holzarten (mit 10—12% Wasser) den Gehalt an Cellulose und inkrustirenden Substanzen unter Anwendung von Bromwasser[1]) und fand:

	Cellulose %	Inkrust. Substanzen %
in Schwarzpappel	62.77	20.88
„ Tannen	56.99	26.91
„ Weiden	55.72	28.74
„ Birken	55.52	28.21
„ Erlen	54.62	31.33
„ Kiefern	53.27	28.18
„ Linden	53.09	29.32
„ Kastanien	52.64	28.82
„ Mahagoni	49.07	27.61
„ Buchsbaum	48.14	35.70
„ Buchen	45.47	39.14
„ Eichen	39.47	34.30
„ Guajak	32.22	35.21

Somit besteht etwa die Hälfte der Substanz unserer Nutzhölzer aus Cellulose; die weichen Hölzer enthalten beträchtlich mehr als die harten.

[1]) Hofmann, Bericht über die chem. Industrie. Braunschweig, Vieweg u. Sohn. 1877, III. Heft, S. 150.

Schon aus diesem Grunde eignen sich die ersteren zur fabrikmässigen Gewinnung der Cellulose besser als die letzteren.

Die Bildung der Cellulose in den Pflanzen.

Da Cellulose oder Zellstoff das Hauptmaterial für die Bildung der Zellwände liefert, so leuchtet ein, dass Pflanzen nur dann wachsen können, wenn sie im Stande sind, hinreichende Mengen von Cellulose zu produciren; insbesondere muss der stärkere oder schwächere Holzzuwachs der Bäume in einer gewissen Beziehung zur Bildung der Cellulose stehen. Es ist deshalb für uns von besonderem Interesse, nähere Kenntniss über die Bildung der Cellulose im Pflanzenkörper zu erhalten.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass Cellulose nicht direkt aus den aufgenommenen Nährmitteln, aus Kohlensäure und Wasser durch Zusammentreten des Kohlenstoffs mit den Elementen des Wassers sich bildet; zahlreiche Beobachtungen lehren, dass es eine Substanz ist, welche in allen lebensfähigen, protoplasmahaltigen Zellen des Pflanzenkörpers sowohl am Tage wie auch Nachts aus organischen Stoffen gebildet wird, die ihrer Zusammensetzung und ihrem sonstigen Charakter nach der Cellulose so nahe stehen, dass es nur einer geringen chemischen Umwandlung (Metamorphose) bedarf, um sie in Cellulose umzuwandeln. Zu diesen Substanzen gehören vor Allem das Stärkemehl und die Zuckerarten. In gewissen Pflanzen ist das Stärkemehl durch Inulin oder durch Fette vertreten; auch diese Stoffe können dann Material zur Bildung der Cellulose liefern. Die chemische Umwandlung der Stärke oder des Zuckers in Cellulose erfolgt im Protoplasma der Zellen, aus welchem im Momente der Zellhautbildung die Cellulose-Molecüle ausgeschieden werden. Sachs nimmt an, dass das Stärkemehl im Protoplasma sich auflöst oder zuerst in Glycose (Traubenzucker) übergeht, dort eine geringe Umwandlung erleidet und endlich als Cellulose in Gestalt einer zusammenhängenden Haut ausgeschieden wird.

Die meisten Physiologen betrachten daher das Stärkemehl nach seiner Umwandlung in ein lösliches Kohlenhydrat (Zucker) als das Material, aus welchem das Protoplasma die Zellhaut erzeugt. Die chemischen Vorgänge, auf welchen die Umwandlung der Stärke in Cellulose beruht, sind uns noch unbekannt. Stets ist dieser Uebergang mit Kohlensäure-Entwickelung verbunden, was sich bei der Keimung stärkemehlreicher Samen leicht beobachten lässt. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Bildung der Cellulose aus Stärke nicht einfach auf einer Umlagerung der Atome beruht, sondern dass die Stärke dabei eine chemische Zersetzung erleidet. Durch Einfluss des durch die Athmung der Pflanzen aus der Luft aufgenommenen Sauerstoffs kann eine Spaltung des Stärkemehls eintreten, wobei der eine Theil desselben zu Kohlensäure und

Wasser verbrannt, der andere Theil in Zucker (Glycose) umgewandelt wird, der dann das Material zur Cellulosebildung liefert.[1])

Dieser Vorgang lässt sich durch folgende Formelgleichung ausdrücken:

$$\underset{\text{Stärke}}{6\ C_6H_{10}O_5} + 60\ O = \underset{\text{Kohlensäure}}{30\ CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{24\ H_2O} + \underset{\text{Glycose}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Möglicherweise entsteht dann Cellulose durch Condensation von 2 Mol. Glycose unter Abgabe von Wasser:

$$\underset{\text{Glycose}}{2\ (C_6H_{12}O_6)} - 2\ H_2O = \underset{\text{Cellulose.}}{C_{12}H_{20}O_{10}}$$

E. Durin hat kürzlich nachgewiesen, dass in der Zuckerrübe ein der Diastase ähnliches Ferment enthalten ist, welches die Umwandlung des krystallisirbaren Rohrzuckers in Cellulose veranlasst. Bei dieser „Cellulose-Gährung" zerfällt der Rohrzucker einfach in Cellulose und Levulose (Fruchtzucker) oder in Glycose (Traubenzucker) nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} = \underset{\text{Cellulose}}{C_6H_{10}O_5} + \underset{\text{Levulose}}{C_6H_{12}O_6}$$

Nur der Rohrzucker allein, nicht der Traubenzucker ist der Cellulosegährung fähig. Begünstigt wird dieselbe durch kohlensauren Kalk, nicht nur weil er den Saft neutral erhält, sondern sehr wahrscheinlich auch deshalb, weil Kalksalze zum Aufbau der Zellwand ebenso nothwendig sind, wie für die Umwandlung des Knorpels in Knochen (Böhm).

Im Lichte findet nach Durin's Beobachtungen die Cellulosebildung schneller statt, als im Dunkeln.

In den meisten Fällen scheint aber das ursprüngliche Material für die Cellulosebildung Stärkemehl zu sein, aus welchem erst ein lösliches Kohlenhydrat (Zucker) und daraus durch Spaltung Zellstoff hervorgeht.

Man kann demnach die Zellhaut als ein durch das Protoplasma des Zellsaftes erzeugtes Umwandlungsprodukt der Stärke betrachten. Das Wachsthum der Pflanzen und der Holzzuwachs der Bäume muss deshalb in einem gewissen Zusammenhange mit der Grösse der Stärkeproduktion stehen. Es ist für den Pflanzenzüchter daher von besonderem Werthe, die Bedingungen kennen zu lernen, unter welchen dieser wichtige Pflanzenbestandtheil gebildet wird. Bei der Betrachtung des Stärkemehls werden wir darauf zurückkommen.

Ueberall, wo in der Pflanze neue Zellen sich bilden, findet ein Verschwinden von Stärke oder Zucker in benachbarten Geweben statt, wie

---

[1]) Gesteigerte Athmung würde demnach unter normalen Verhältnissen gesteigerte Cellulosebildung, mithin auch vermehrtes Wachsthum herbeiführen (Sacchse, Chemie und Physiologie der Farbstoffe etc., Leipzig, 1877).

z. B. beim Keimen stärkemehlhaltiger Samen (der Cerealien, Eicheln etc.),[1]) beim Keimen der Kartoffeln, der Zwiebeln u. dergl. Während der Entfaltung der Baumknospen und der Entwickelung der Blätter im Frühjahr verschwindet die in den Winterknospen, in den Zweigen und Aesten, dann im Stamm (im Splintholz und in der Rinde) als Reservenahrung abgelagerte Stärke, indem sie den Knospen und Blättern zugeführt wird und das Material zur Bildung der Zellhäute in den jungen Blättern liefert.

Sind die Blätter vollkommen entwickelt, so findet vom Frühjahr bis zum Herbst die grösste zellbildende Thätigkeit in dem zarten protoplasmareichen Cambiumgewebe (zwischen Bast und Splint) statt. Hier ist in den Bäumen die eigentliche Bildungsstätte der neuen Zellen, durch deren Vermehrung der Holzkörper sich verdickt. Von da aus setzt sich Jahr für Jahr nach aussen zu eine neue Rindenschicht, nach innen zu eine neue Holzschicht an, wodurch das Wachsthum in die Dicke bedingt ist.

Die zur Bildung der Zellmembranen nothwendige Stärke ist aber nicht in den Cambiumzellen selbst enthalten, sondern findet sich in benachbarten Geweben des Holzes und der Rinde.

Dieser Zuwachs an Holzmasse erfolgt in unserem Klima nicht gleichmässig, sondern wird durch den Winter unterbrochen, wodurch jedes Jahr eine ringförmige Schichte entsteht, welche den Stamm umschliesst und für alle Zeiten kenntlich bleibt. Diese concentrischen Lagen, nach denen man das Alter eines Baumes bestimmen kann, bezeichnet man als Jahresringe.[2]) Da bei Bäumen der Tropen ein Stillstand des Wachsthums beinahe gar nicht eintritt, so sind bei diesen Jahresringe entweder gar nicht oder nur undeutlich zu erkennen.

Das Wachsthum und die Verdickung der Zellhaut geschieht durch fortgesetzte Ausscheidung von Zellsubstanz und Einlagerung derselben zwischen die Molecüle der bereits gebildeten Zellhaut. Die Verdickung der Zellwand wird demnach nicht durch Schichtenauflagerung (Apposition), wie man früher angenommen, sondern durch Intussusception bewirkt.

Abscheidung und Darstellung reiner Cellulose aus Pflanzengeweben.

Bis jetzt ist man nicht im Stande, Cellulose auf irgend eine Weise künstlich darzustellen. Nur die Pflanzen können unter Vermittlung des Protoplasmas innerhalb der Zellen Stärkemehl oder Zucker

[1]) Bei der Keimung fetthaltiger Samen werden die Fette durch Sauerstoffaufnahme zuerst in Stärkemehl und Zucker umgewandelt, welche dann zur Zellhautbildung verwendet werden. Es können daher Fette nur mittelbar zur Erzeugung von Cellulose dienen.

[2]) Die Jahresringe eines und desselben Baumes sind bekanntlich nicht gleichartig. Sowohl ihr Durchmesser als ihre Dichtigkeit sind oft sehr verschieden. In regnerischen Jahren werden dieselben viel breiter als in trocknen Jahren. Bäume, die langsam wachsen, haben schmälere Jahresringe als schnell gewachsene.

in Cellulose umwandeln, künstlich lässt sich eine derartige Metamorphose nicht nachahmen. Dagegen gelingt es leicht, Cellulose aus irgend einem Pflanzengewebe mehr oder weniger rein abzuscheiden. Man darf nur durch geeignete Lösungsmittel (verdünnte Kali- oder Natronlauge, verdünnte Salzsäure, Wasser, Alkohol und Aether) die übrigen fremden Stoffe entfernen. Am besten eignet sich zur Darstellung reiner Cellulose die Baumwolle, weisses Filtrirpapier, alte Leinwand oder das Mark von Hollunderstämmen. Es genügt, diese Stoffe mit einer verdünnten, etwa $1\frac{1}{2}$ procentigen Kali- oder Natronlauge ca. 1 Stunde, dann $\frac{1}{2}$ Stunde mit Wasser, hierauf $\frac{1}{2}$ Stunde mit $1\frac{1}{2}$ procentiger verdünnter Schwefelsäure und endlich ein- oder zweimal mit Wasser zu kochen und den Rückstand noch nacheinander mit Alkohol und Aether zu extrahiren. Auf diese Weise werden aus diesen Stoffen alle eben der Cellulose vorkommenden fremden Substanzen beseitigt, und es bleibt reine Cellulose zurück, die nur noch Spuren von Kieselsäure enthält. Werden zur Abscheidung der Cellulose andere Stoffe, wie Stroh, Blätter etc. verwendet, so erhält man nach dieser Methode eine Cellulose, die noch mit mehr oder weniger inkrustirender Substanz, namentlich mit Lignin oder Holzstoff und mit Intercellularsubstanz verunreinigt ist, und die man als Rohfaser bezeichnet.

Quantitative Bestimmung der Cellulose (Rohfaser). Um in Pflanzenmaterialien, wie Stroh, Blättern, im Wiesenheu, Kleeheu und anderen Futterstoffen die Menge der darin enthaltenen Cellulose (Rohfaser) zu bestimmen, werden die betreffenden Pflanzentheile möglichst zerkleinert, bei 100° getrocknet, dann 3—5 g $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit 200 ccm einer 1.25procentigen Schwefelsäure, hierauf die gleiche Zeit mit dem gleichen Volumen Wasser, dann wieder $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit 200 ccm einer 1.25proc. Kalilauge und nochmals mit 200 ccm Wasser gekocht. Den Rückstand sammelt man dann auf einem vorher gewogenen Filter, wäscht ihn mit Alkohol und Aether, trocknet und wiegt.

Ein gleicher Theil des Materials wird schliesslich zur Bestimmung der Asche verbrannt, die vom Gewicht des Rückstandes in Abzug kommt.

Aus Holz und anderen stark verholzten Pflanzengeweben lässt sich fast reine Cellulose nach dem von Henneberg modificirten F. Schulze-schen Verfahren[1]) auf folgende Weise abscheiden und quantitativ bestimmen:

1 Gewichtstheil (2—4 g) des vorher getrockneten und im Mörser

[1]) Annalen der Chemie u. Pharm. 146. Bd. 130.

möglichst fein zertheilten Materials, oder zerkleinertes, bei 100° getrocknetes Holz (feine Hobelspähne) von Buchen, Eichen, Fichten etc. wird zunächst mit Wasser, dann mit Weingeist und Aether ausgezogen und mit einer Mischung von 15 Theilen Salpetersäure von 1.10 spec. Gewicht und 1 Theil pulverisirtem Kaliumchlorat 12—14 Tage, bei stark verholzten Geweben auch 3 Wochen bei einer ziemlich constanten Temperatur von 15° C. in einem verschlossenen Glase digerirt.[1]) Nach Ablauf dieser Zeit wird die gebleichte Masse mit Wasser verdünnt, filtrirt und erst mit kaltem, dann mit siedendem Wasser ausgewaschen. Man spült darauf den Inhalt des Filters in ein Becherglas und digerirt etwa ¾ Stunden bei ungefähr 60° mit sehr verdünntem Ammoniakwasser (1 Theil Ammoniak auf 50 Theile Wasser). Die Masse wird dann wieder auf ein Filter gebracht, mit kalter Ammoniakflüssigkeit nachgewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft, zuletzt nach einander mit kaltem und heissem Wasser, mit Alkohol und Aether vollständig ausgewaschen und getrocknet.

Die Wirkung des Schulze'schen Gemisches beruht darauf, dass durch dasselbe alle diejenigen Stoffe, welche die Holzzellen verdicken und unter einander verkitten durch Oxydation zerstört werden, während die Cellulose erst dann angegriffen wird, wenn alle anderen leichter oxydirbaren fremden Stoffe entfernt sind. Da namentlich beim Erwärmen zugleich eine Zerstörung der Intercellularsubstanz stattfindet, so werden bei diesem Verfahren die einzelnen Holzzellen von einander getrennt und die schönsten mikroskopischen Präparate zu instruktiver Belehrung über die Form der Zellen etc. erhalten.

Nach Fremy und Terreil wird aus Holzspänen durch längeres Digeriren mit Chlorwasser oder Chlorkalklösung und darauf folgende Behandlung mit Kali oder Natronlauge, Auswaschen mit verdünnter Säure und mit Wasser reine Cellulose erhalten.

Ein neueres Verfahren von Hugo Müller gründet sich auf die Beobachtung, dass reine Cellulose selbst von einer nahezu gesättigten Lösung von Brom in Wasser (Bromwasser) bei 20° selbst nach mehreren Monaten kaum merklich verändert wird, während die in der rohen Pflanzenfaser enthaltenen fremden Nebenbestandtheile mit grosser Leichtigkeit angegriffen und dadurch in Wasser und verdünntem Ammoniak leicht löslich gemacht werden.[2])

---

[1]) Hängt man in diese Flüssigkeit ausgewachsene junge Blätter von Ulme, Ahorn u. a. bis sie vollständig gebleicht sind, was 10—20 Tage dauert, wäscht sie dann gründlich mit Wasser aus und trocknet sie durch Pressen zwischen Löschpapier, so erhält man schöne Skelette dieser Blätter, die zum Studium der Struktur dieser Organe dienen können.

[2]) Dr. W. Hofmann, Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie etc. 3. Bd. 1. Abthlg. S. 27.

Fabrikmässige Gewinnung der Cellulose aus Holz zum Zwecke der Papierfabrikation.[1])

Der steigende enorme Verbrauch an Papier seit Mitte dieses Jahrhunderts, so wie der Umstand, dass von Deutschland aus die besten leinenen Hadern nach Frankreich, England oder Amerika gehen, wo die besseren und theureren Papiersorten gesuchter sind als bei uns, nöthigt die Fabrikanten, nach neuen Surrogaten zu suchen.

Schon im Jahre 1772 wurde von Jac. Christian Schäffer („Sämmtliche Papierversuche", Regensburg 1772) die Holzfaser als Surrogat für Lumpen in der Papierfabrikation in Vorschlag gebracht, aber erst in neuerer Zeit gelangte diese Idee zur Ausführung. Gegenwärtig werden sowohl auf mechanischem wie auf chemischem Wege bedeutende Mengen von Holz in Papiermasse umgewandelt. Das Produkt, auf mechanischem Wege erhalten, bezeichnet man als Holzstoff oder Holzzeug, das auf chemischem Wege erzielte als Cellulose oder Holzcellulose. Beide dienen als Ersatz für Hadern (Leinen- und Baumwolllumpen), liefern aber kein so dauerhaftes Papier als diese.

Zur Cellulosefabrikation benutzt man nur Nadelhölzer, meist Kiefern, Fichten oder Tannen, weil die Fasern derselben länger und zäher sind, als die der Laubhölzer.[2]) Nach der Entrindung wird das Holz zuerst durch eine Schneidmaschine, die Aehnlichkeit mit einer Häckselmaschine hat, in Form von Prügel zerschnitten, dann durch eine mit einem Messer versehene Schwungscheibe in würfelförmige Stückchen zerkleinert, die in

---

[1]) Im Alterthum wurde bekanntlich als Schreibmaterial fast ausschliesslich Papyrus benutzt, zu dessen Bereitung das Mark der Papyrusstaude (Papyrus antiquorum oder Cyperus papyrus L.) verwendet wurde, welche sich jetzt nur noch am oberen Nil und in Sicilien an mehreren Orten findet. Mit dem allmählichen Verfall des römischen Reiches nahm die hauptsächlich in Alexandrien betriebene Fabrikation des Papyrus mehr und mehr ab, und es wurde als Ersatzmittel schon einige Jahrhunderte vor unserer Zeitrechnung das Papier in China erfunden. Sehr wahrscheinlich ist das erste Papier aus dem Baste des Papiermaulbeerbaumes (Broussonetia papyrifera) dargestellt worden; bald nachher wurde in China aus Baumwolle, Bambusrohr, verschiedenen Stroharten Papier erzeugt

Von China aus verbreitete sich die Kunst des Papiermachens in die angrenzenden Länder (Japan) und gelangte so nach der heutigen Bucharei. Später wurde diese Kunst nach Persien und Kleinasien eingeführt, von wo sie ihren Weg nach Egypten und dem südlichen Spanien nahm. Durch die Kreuzfahrer wurde die Papierfabrikation endlich im übrigen Europa bekannt.

[2]) Die erste Cellulose-Fabrik in grösserem Massstabe entstand im Jahre 1865 zu Manayunk bei Philadelphia, in welcher das Verfahren von Watt und Burgess, Zerkleinerung des Holzes und Kochen mit Laugen unter erhöhtem Druck, zur Anwendung gelangte. Dieser folgte im Jahre 1868 die Errichtung einer Fabrik zu Cone-Mills bei Sydney in England; im Jahre 1871 wurde dann in Schweden eine Cellulose-Fabrik in Betrieb gesetzt, welcher später noch 4 andere folgten. Bald darauf wurden auch in Deutschland Fabriken errichtet; es bestehen jetzt 4 in Preussen, 2 im Königreich Sachsen und 1 in Bayern (zu Aschaffenburg).

durchlöcherte eiserne Trommeln kommen und in grossen verschlossenen Kesseln mit ziemlich starker Natronlauge unter einem Druck bis zu 10 Atmosphären etwa 4 Stunden lang gekocht werden. Durch die Einwirkung der heissen Natronlauge werden aus dem Holze seine fremden Bestandtheile, wie Harz, Stärke, Eiweiss, dann die inkrustirenden oder verholzenden Stoffe und die Intercellularsubstanz möglichst vollständig entfernt, so dass das Holzgewebe in ein Haufwerk isolirter Zellen (Fasern) zerfällt, die aus fast reiner Cellulose bestehen.[1]) Die den Fasern anhaftende Lauge wird nach dem Kochen in grossen eisernen Kasten durch Waschen mit Wasser sorgfältig entfernt, hierauf die Fasern (Cellulose) mit Chlorkalklösung gebleicht, alsdann in einen Streifen ohne Ende in Form von Pappe umgewandelt, darauf auf Trockencylindern getrocknet und zuletzt auf einer Schneidmaschine in das zum Versandt geeignete Format geschnitten. Aus 4—5 Ctr. Holz erhält man 1 Ctr. trockne, weiche und geschmeidige Cellulose, die sich mit Zusatz von Hadern zur Fabrikation von gutem Druck- und Schreibpapier verwenden lässt.[2])

Durch Anilinfarben kann reine Cellulose prachtvoll gefärbt werden; man benutzt Cellulose-Papier auch zum Bedrucken und Färben von Phantasie- und Luxus-Papieren, die in manchen Mustern Seidenzeugen täuschend ähnlich sind (sog. Seidenpapier).

Auch zu anderen Zwecken als der Papierbereitung nimmt der Verbrauch von Holz-Cellulose mehr und mehr zu. Man verwendet sie als Material zur Fässer- und Kistenfabrikation, zur Anfertigung von Cellulose-Ornamenten, welche sich zu Verzierungen an billigen Möbeln, als Ersatz der Holzschnitzerei vorzüglich eignen; zur Herstellung von (mit Salicylsäure präparirten) Einlegesohlen, die statt Filzsohlen als Einlage in Stiefeln und Schuhen dienen.

Um 75 % wohlfeiler, aber schlechter als die chemisch bereitete Holzcellulose ist der auf mechanischem Wege dargestellte geschliffene Holzstoff, ein Material, das in grosser Menge zur Fabrikation billiger und schlechterer Papiersorten verwendet wird. Zur Bereitung desselben benutzt man weiche Hölzer, wie Aspen-, Pappel-, Birken-, Lindenholz, auch Nadelhölzer, die nach der Entrindung mittelst einer (von Voelter in Heilbronn construirten) Holzschleifmaschine unter fortwährendem Aufspritzen von Wasser geschliffen werden, indem man sie gegen einen Schleifstein parallel ihrer Fasern anpresst. Durch diese Manipulation wird zwar das Holz in die feinsten Fasern zertheilt und in einen Brei umgewandelt, aber nicht,

---

[1]) Um das Natron aus der braunen alkalischen Lauge wieder zu gewinnen, wird sie eingedampft und der Rückstand geglüht.

[2]) Die Aschaffenburger Holzpapierfabrik producirt täglich ca. 100 Ctr. Cellulose, wozu sie 500 Ctr. Kiefernholz verbraucht. Ein beträchtlicher Verlust an Cellulose findet dadurch statt, dass bei der Behandlung des Holzes mit kochender Natronlauge unter erhöhtem Druck ein verhältnissmässig grosser Theil der Cellulose gelöst wird und so verloren geht.

wie bei der Cellulose-Fabrikation, von seiner inkrustirenden Substanz befreit. „Geschliffener Holzstoff" besteht somit nur aus mechanisch zertheilten feinen Holzfasern, die starr und unbiegsam sind und selbst mit Zusatz von Hadern oder Holzcellulose kein haltbares Papier liefern. Gegenwärtig gibt es in Europa etwa 500 Holzstofffabriken, welche jährlich circa 3 Mill. Ctr. Holzstoff im Werthe von über 20 Mill. Mk. erzeugen.

Holzstoffhaltiges Papier kann Sonnenlicht und Luft nicht vertragen und wird in kurzer Zeit brüchig. Legt man es im Hochsommer nur einige Tage in direktes Sonnenlicht, so wird es gelb oder bräunlich; ebenso verlieren die unbedruckten Ränder in den Büchern mit der Zeit ihre weisse Farbe und vergilben. Die Verwendung des Holzstoffes ist daher nur für Zeitungen, Concept-, Packpapier, für Tapeten und zur Pappenfabrikation zulässig, nicht aber für gutes Schreib- und gutes Druckpapier.

Holzstoff oder feine Sägespäne können auch zur Darstellung von künstlichem Holze verwendet werden, welches zu feinen Schreinerarbeiten, Bilderrahmen, Uhrdecorationen etc. dient. Der Holzstoff oder feine Sägespäne werden mit einer passenden Menge mit Wasser verdünnten Ochsenblutes vermischt und bei 50—60° getrocknet. Das trockene Pulver wird in Formen gefüllt und mittelst sehr kräftiger hydraulischer Pressen zusammengepresst, während die Platten der Pressen mit Gas erhitzt werden.

Aehnlich wie aus Holz lässt sich auch aus Stroh eine feine gebleichte Masse, sog. Strohstoff, fabriciren, der ebenfalls zur Papierbereitung Verwendung findet.

Das Stroh wird in einem Kessel mit kaustischer Natronlauge und überhitzten Wasserdämpfen eine Zeit lang gekocht, dann ausgewaschen, in einer Maschine (sog. Feinmahler) zerkleinert und zuletzt mit Chlorkalk gebleicht. Aus 100 Gewichtstheilen Stroh erhält man 30—40 Theile Papierstoff. Nur in strohreichen Gegenden, wo zugleich Absatz an nahe gelegene Papierfabriken ermöglicht ist, werden Strohstofffabriken rentabel sein. Strohstoff wird für sich allein fast nie auf Papier verarbeitet.

Eigenschaften der reinen Cellulose.

Je nach dem Material, aus dem die Cellulose dargestellt wurde, besitzt sie ein verschiedenes äusseres Aussehen; in der Regel bildet sie eine weisse, geruch- und geschmacklose, weiche, biegsame und elastische Substanz, die unter dem Mikroskop je nach ihrer Abstammung verschiedene Formen zeigt.[1]) Sie ist höchst hygroskopisch, gehört zu den schlechten Wärmeleitern, ist

[1]) Bei genauer mikroskopischer Untersuchung besitzen fast alle Pflanzenfasern bestimmte charakteristische Kennzeichen. Man kann deshalb die verschiedenen in der Textil-Industrie verwendeten Pflanzenfasern, wie Baumwolle, Flachs- und Hanffaser, Jute (die Bastfaser

etwas schwerer als Wasser (hat ein spec. Gewicht von 1.25 bis 1.45). Sobald die Cellulose-Membranen ein gewisses Alter erreicht haben, besitzen sie die Fähigkeit, Licht, welches in sie eindringt, doppelt zu brechen; sie verhalten sich in dieser Beziehung ganz so wie z. B. doppeltbrechende Kalkspathkrystalle oder andere doppeltbrechende Krystalle. Die Ursache der Doppelbrechung von Cellulose-Membranen liegt in einer besonderen Anordnung ihrer Molecüle, die derjenigen der doppeltbrechenden Krystalle analog sein muss.[1])

In kaltem, wie in kochendem Wasser ist Cellulose unlöslich; es gibt überhaupt keinen organischen Pflanzenbestandtheil, der der Einwirkung der Lösungsmittel so widersteht, wie die Cellulose; denn sie ist nicht nur in Wasser, sondern auch in Weingeist, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich[2]) und wird selbst von der Schulze'schen Flüssigkeit (einer Lösung von chlorsaurem Kali in Salpetersäure) schwerer angegriffen, als alle anderen organischen Pflanzenbestandtheile. Darauf beruht die Gewinnung und Abscheidung der Cellulose aus holzigen Pflanzengeweben. Wenn man dieselben der Reihe nach mit den genannten Lösungsmitteln behandelt, so werden alle anderen vorhandenen organischen und mineralischen Stoffe entfernt und fast reine Cellulose bleibt zurück. Fortgesetztes Kochen in chlorsaurem Kali und Salpetersäure löst die Zellmembranen vollständig; ebenso wird Cellulose durch zu lange Einwirkung von Chlorkalklösung oder Chlor zerstört (schädlicher Einfluss zu starker Chlorkalklösung beim Bleichen leinener und baumwollener Gewebe).

Concentrirte Säuren oder Alkalien greifen die Cellulose schon in der Kälte beträchtlich an und lösen sie bei längerer Einwirkung auf, wobei sie aber chemisch verändert wird.

Das einzige Lösungsmittel für Cellulose ist eine dunkelblaue Auflösung von Kupferoxyd in Ammoniak (Schweizer's Lösungsmittel).[3]) In dieser

---

einiger indischen Corchorusarten) u. a. am sichersten durch das Mikroskop von einander unterscheiden. Die Baumwollenfäserchen erscheinen als breite Cylinder mit hohlem Kanal, daher bandförmig flach gedrückt und schraubenförmig gewunden; die Leinenfäserchen bilden gerade, nicht gedrehte Röhrchen mit engerem Kanal und dickeren Wandungen. Eine Fälschung von Leingewebe mit Baumwollfäden lässt sich mithin mikroskopisch leicht feststellen. Des Vergleiches halber sei noch erwähnt, dass die Wollenfaser unter dem Mikroskop stielrund erscheint und mit dachziegelförmig angeordneten Oberhautschuppen versehen ist.

[1]) Näheres über die Doppelbrechung der Cellulose ist in Sachs, Experimental-Physiologie der Pflanzen; in C. Nägeli und Schwendener, das Mikroskop, S. 292 u. f.; in Hofmeister, Lehre von der Pflanzenzelle, S. 338 u. f. zu ersehen.

[2]) Wolle löst sich in kochender Kalilauge auf, Baumwolle ist darin unlöslich. Man kann daher leicht erkennen, ob ein wollenes Tuch Baumwolle beigemischt enthält oder nicht.

[3]) Eine solche Kupferoxyd-Ammoniak-Lösung kann man auf verschiedene Weise erhalten: a. Man füllt eine Glasröhre, die am unteren Ende etwas spitz zuläuft und mit einem

Flüssigkeit löst sich die Cellulose, wie sie im weissen Filtrirpapier oder in der Baumwolle, in den Bastfasern enthalten ist, nach vorhergehendem Aufquellen langsam unverändert auf. Wird diese Lösung mit sehr viel Wasser verdünnt und etwa 8—10 Tage in gut verschlossenen Gefässen stehen gelassen, so setzt sich sämmtliche Cellulose am Boden als amorphe Masse ab; oder sättigt man die Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich Cellulose ebenfalls chemisch unverändert in Form weisser Niederschläge aus, die man durch Waschen mit Wasser leicht von Ammoniak- und Kupfersalzen befreien kann. Giesst man über die Celluloselösung 80procentigen Alkohol und mischt dann allmählich die beiden Flüssigkeiten durch Umrühren mit einem Glasstabe, so scheidet sich die Cellulose in Form einer fadenartigen, weissen Masse ab, die sich an den Glasstab anhängt, wie das Fibrin beim Schlagen des Blutes.

An der Luft erhitzt, verbrennt reine Cellulose (gereinigte Baumwolle) mit Flamme zu Kohlensäure und Wasser und hinterlässt höchstens eine Spur Asche (kohlensaurer Kalk oder Kieselsäure). Beim Erhitzen unter Abschluss der Luft (bei der trockenen Destillation) wird sie zersetzt und verkohlt, es bilden sich wie beim Holze sehr zahlreiche zum Theil saure Produkte: Wasser, Essigsäure, Methylalkohol, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Sumpfgas, Aethylen etc., während Kohle zurückbleibt.

Beim Liegen an der Luft verändern sich trockene reine Cellulose und aus reiner Cellulose bestehende Gewebe nicht; auch im feuchten Zustande tritt nur eine langsame Oxydation und Zersetzung (Verwesung) derselben ein; dagegen wird unreine Cellulose, besonders bei Anwesenheit von Proteïnstoffen oder in Gegenwart faulender Stoffe, leicht zersetzt, sie wird zerreiblich, gelb, dann braun und bildet zuletzt humusartige Stoffe.

---

kurzen Kautschukrohr und Quetschhahn versehen ist (eine Bürette) mit reinen Kupferdrehspänen oder mit ganz dünn ausgewalzten Kupferblechstreifen locker an, füllt sie dann mit starker concentrirter Ammoniaklösung, lässt diese nach Verlauf einiger Minuten in ein Glas ablaufen, schüttet dieselbe von neuem auf das Kupferblech und fährt so einige Stunden lang fort, bis die Flüssigkeit tief dunkelblau gefärbt ist.

b. Man fällt Kupferoxydhydrat bei Gegenwart von Salmiak aus Kupfervitriollösung mit Natronlauge. Der zuerst durch Decantation, zuletzt auf dem Filter gründlich ausgewaschene Niederschlag wird feucht unter Wasser in verschlossenen Flaschen aufbewahrt. Bei längerem Aufbewahren gibt das Kupferoxydhydrat Wasser ab und geht zum Theil in schwarzes Kupferoxyd über. Zur Darstellung der Lösung gibt man darauf zu überschüssigem Ammoniak von dem aufgeschüttelten Kupferoxydhydrat so lange, als sich letzteres noch löst.

Die auf die eine oder die andere Weise mit Kupferoxyd gesättigte, tief blau gefärbte Flüssigkeit löst Baumwolle bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit in erheblicher Menge auf.

Leitet man durch Baumwolle atmosphärische Luft, so werden alle in derselben enthaltenen Staubtheilchen, die suspendirten mikroskopisch kleinen Pilzsporen und sonstige Organismen so vollständig zurückgehalten, dass durch Baumwolle filtrirte Luft ihre Eigenschaft, die Gährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten oder die Fäulniss eiweissreicher Körper zu veranlassen, verloren hat. In ähnlicher Weise vermag Baumwolle in Wasser suspendirte Stoffe aufzunehmen. Filtrirt man gefärbtes Sumpf- oder Teichwasser von schwachem Geruch durch eine hinreichende Menge von Baumwolle, so wird das Wasser nicht nur ganz farb-, geruch- und geschmacklos, sondern auch vollkommen frei von suspendirten mikroskopisch kleinen Organismen. Gestützt auf diese Thatsachen lässt sich mit schwach zusammengepresster Baumwolle ein kleiner Filtrirapparat zur Erzeugung reinen Trinkwassers construiren, welcher auch für jedes stehende und sumpfige Wasser zu verwenden ist.[1]) Der Gebrauch der Baumwolle für Respiratoren ist bekannt.

Chemisches Verhalten der Cellulose.

Künstliche Umwandlungen der Cellulose durch Einwirkung von Säuren.

In chemischer Beziehung hat Cellulose grosse Aehnlichkeit mit der Stärke; sie verhält sich gewissermassen wie Stärke in einem verdichteten Zustande, was jedenfalls mit der nahen genetischen Beziehung dieser beiden Stoffe in engem Zusammenhang steht.

Reine Cellulose (gereinigte Baumwolle, Bastfaser) quillt in concentrirter Schwefelsäure oder in concentrirter Salzsäure und löst sich ohne Schwärzung zu einer durchsichtigen Gallerte auf,[2]) wobei sie eine Zersetzung erleidet und eine dem Stärkemehl (der Granulose) nahe stehende Substanz, Amyloid, bildet, das wie Stärkemehl durch Jodlösung blau gefärbt wird.[3]) Bei fortgesetzter Einwirkung entsteht eine lösliche

---

[1]) Polytechnisches Notizblatt, 1878, No. 10.

[2]) Nach dem Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure und Kupferoxydammoniak unterscheiden sich die Zellmembranen zufolge Nägeli's Beobachtungen (Das Mikroskop, 1867, S. 526) in folgender Weise von einander:

a. Löslich in concentrirter Schwefelsäure und in Kupferoxydammoniak: Baumwolle, Bastfasern, Perisperm von Phytelephas (veget. Elfenbein).

b. Löslich in concentrirter Schwefelsäure, unlöslich in Kupferoxydammoniak, in letzterem Reagens aber löslich nach vorhergehender Behandlung mit Säuren und Alkalien: das Mark und die Markstrahlen der Hölzer.

c. Löslich in concentrirter Schwefelsäure, unlöslich in Kupferoxydammoniak, in letzterem Reagens erst löslich nach Behandlung mit der Schulze'schen Flüssigkeit: Holzzellen von Pinus, Quercus, Taxus, porös verdickte Zellen der Birnen u. a., desgleichen Pilz- und Flechtengewebe.

d. Unlöslich in concentrirter Schwefelsäure und in Kupferoxydammoniak, löslich in concentrirter kochender Kalilauge: Cuticula und Gefässmembranen.

[3]) Um die blaue Färbung zu beobachten, thut man am besten, reine Baumwolle mit Wasser anzufeuchten, sie auszupressen und dann auf einem flachen Teller mit einer erkalteten Mischung von 1 Volumentheil Schwefelsäure und 1 Volumentheil Wasser zu über-

Modification der Cellulose neben dem sog. Holzdextrin und eine noch wenig untersuchte gepaarte Säure, die Holzschwefelsäure. Nach längerem Kochen der mit Wasser verdünnten Lösung geht die Cellulose endlich in Traubenzucker über.

Um Amyloid darzustellen, bringt man zu 30 Gewichtstheilen mässig verdünnter Schwefelsäure (1 Theil Wasser auf 4 Theile Säure) 1 Theil aufgelockerte Baumwolle. Letztere löst sich in der Schwefelsäure rasch zu einer klaren gallertartigen Mischung auf, die nach ungefähr 15 Minuten die Form eines Syrups angenommen hat. Wird die Flüssigkeit mit Wasser vermischt, so scheidet sich das Amyloid als eine weisse, flockig gelatinöse Masse aus, welche durch Jodlösung blau gefärbt wird.

Pergamentpapier. Taucht man ungeleimtes Papier (Filtrirpapier, Zeitungspapier) kurze Zeit, etwa 10—20 Secunden, in Schwefelsäure, die mit Wasser wenig verdünnt ist (1 Vol. engl. Schwefelsäure und $^1/_2$ Vol. Wasser) und wäscht dann schnell mit ammoniakhaltigem Wasser gut aus, so erhält man nach dem Trocknen Pergamentpapier, auch vegetabilisches Pergament genannt.

Durch die kurze Einwirkung der Säure wird das Papier an der Oberfläche in Amyloid umgewandelt, welches einen Kitt bildet und die Cellulosefasern zusammenklebt.

Das Pergamentpapier, welches schon seit längerer Zeit im grossen Massstabe fabricirt wird, hat grosse Aehnlichkeit mit thierischem Pergament. Es ist hornartig durchscheinend und besitzt grosse Festigkeit; in Wasser getaucht wird es weich und schlaff, ohne wesentlich an Festigkeit zu verlieren, geht auch im feuchten Zustande nicht in Fäulniss über und wird von Motten nicht angegriffen.

Auf diese werthvollen Eigenschaften gründet sich die Verwendung des Pergamentpapiers als Material für Urkunden und Dokumente, zu Plänen und Zeichnungen, zum Einbinden von Büchern; ferner verwendet man es statt Thierblase zum Verschliessen von Einmachgläsern, zu künstlichen Därmen (Erbswurstdärme), zur Herstellung von Dialysatoren, d. h. von Apparaten, die dazu dienen, um gelöste krystallisirbare Stoffe, z. B. Zucker und andere „Krystalloide" von nicht krystallisirbaren oder amorphen, z. B. von Gummi, Eiweiss oder anderen „Colloiden" durch Diffusion zu trennen.[1])

---

giessen. Nach ungefähr $^1/_2$ Minute fügt man wässerige Jodlösung zu. Aehnlich wie Schwefelsäure wirkt auch concentrirte Chlorzinklösung auf Cellulose ein und verwandelt sie in Amyloid. Mit dem Amyloid identisch ist wahrscheinlich die Hydrocellulose, welche nach Girard erhalten wird, wenn man Cellulose längere Zeit in Schwefelsäure von 45° B. verweilen lässt. Diese Hydrocellulose ist ein durch Aufnahme von 1 Molecül Wasser gebildetes Derivat der Cellulose von der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$.

[1]) Giesst man in ein mit Pergamentpapier bekleidetes Sieb eine Lösung von Zucker und Gummi oder Eiweiss und lässt dieses Sieb in einer Schüssel mit Wasser schwimmen,

Mit Anilinfarbstoffen lässt sich Pergamentpapier verschieden färben und liefert so ein Material für Buchbinder- und Etuiarbeiten u. s. w.

Darstellung von Zucker und Branntwein aus Cellulose. Kocht man Cellulose (Baumwolle, Papier, Leinwand, Stroh, Heu, Blätter u. s. w.) einige Stunden lang mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, so geht die Cellulose zuerst in Gummi (Dextrin) und endlich in Traubenzucker über. Nach dem Neutralisiren der Schwefelsäure mittelst Kalkmilch oder Kreide kann der Zucker durch Hefezusatz vergohren werden.

Man hat schon vielfach Versuche gemacht, auf diesem Wege aus Holz (Sägespänen) Traubenzucker und aus diesem durch Gährung Branntwein oder Alkohol zu bereiten. Bei zwölfstündigem Kochen von zerkleinertem Holz mit verdünnter Salzsäure gehen die weichen Theile der Cellulose in Zucker über, während die dichtere Holzfaser zurückbleibt. Aus 100 Theilen Holz kann man 20—25 Theile Zucker erhalten. Die Lösung, in der die freie Säure mit kohlensaurem Kalk (Kreide) abgestumpft wird, kann man durch Zusatz von Hefe in Gährung versetzen und durch Destillation Alkohol oder Branntwein gewinnen.

Dieses Verfahren der Alkoholgewinnung hat aber wenig Aussicht, im Grossen betrieben zu werden, da die Ueberführung der Cellulose in Zucker lange Zeit in Anspruch nimmt und die Ausbeute im Vergleich zum Zeitaufwand zu gering ist.

Bereitung der Schiessbaumwolle aus Baumwolle (Cellulose). Wird gereinigte Baumwolle (oder Seidenpapier) in sehr concentrirter Salpetersäure oder besser in eine erkaltete Mischung von 1 Vol.-Theil concentrirter Salpetersäure und 3 Vol.-Theilen concentrirter Schwefelsäure gelegt, lässt man unter öfterem Umrühren mit einem Glasstabe die Säuren 24 Stunden lang einwirken, drückt sie dann aus, wirft sie in sehr viel Wasser, wäscht sie in häufig gewechseltem, schwach alkalischem Wasser vollständig aus und trocknet sie zuletzt bei einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur, so erhält man eine Masse, die ganz das Aussehen von Baumwolle hat, sich nur etwas rauher anfühlt als diese, aber bei Berührung mit einem glimmenden Körper, oder durch Schlag, Stoss, Druck, sowie beim Erhitzen auf 150—180° mit grösster Schnelligkeit verbrennt, ohne Rauch zu

---

so diffundirt der Zucker als krystallisirbarer Körper durch das Pergamentpapier hindurch, während Gummi oder Eiweiss als amorphe Körper nicht das Vermögen besitzen, diese Scheidewand zu durchdringen. Nach ungefähr 24 Stunden enthält daher das Wasser in der Schüssel allen Zucker, während im Siebe sämmtliches Gummi oder Eiweiss sich befindet. Diese Methode der Trennung krystallinischer Körper von amorphen Substanzen nennt man Dialyse oder Diffusionsanalyse.

geben und einen Rückstand zu hinterlassen. Durch diese einfache Manipulation wurde die Baumwolle in Schiessbaumwolle oder Pyroxylin (Nitrocellulose) umgewandelt, die im Jahre 1846 von Prof. Schönbein und bald darauf von Böttger und Otto entdeckt wurde. 100 Gewichtstheile Baumwolle geben 175—180 Gewichtstheile Schiessbaumwolle. Diese Entdeckung brachte damals grosse Aufregung hervor, da man glaubte, ein Surrogat für Schiesspulver gefunden zu haben. In der That hat Schiessbaumwolle eine viermal grössere Kraft als Schiesspulver, und bei ihrer Verwendung in Feuerwaffen bedarf man zu gleicher Leistung höchstens ein Viertel so viel als Schiesspulver. Trotzdem konnte sie dasselbe nicht verdrängen, weil sie die Geschützwände leicht zerreisst, in ihrer Wirkung sehr ungleich ist,[1]) die Gewehrläufe stark angreift, im feuchten Zustande sich allmählich zersetzt und theurer ist als Schiesspulver. Der verhältnissmässig hohe Preis ist auch die Ursache, warum sie zum Sprengen von Gesteinen in Bergwerken und Steinbrüchen nicht allgemein verwendet wird.

Früher hat man die Schiessbaumwolle als eine Nitroverbindung betrachtet, d. h. als Baumwolle, in der 3 Wasserstoffatome durch 3 Nitrogruppen NO_2 (Radical der Salpetersäure $NO_2.OH$) vertreten sind und hat ihr daher die Formel $C_6H_7O_5(NO_2)_3$ (Trinitrocellulose) gegeben. Da sie aber durch Einwirkung von Alkalien wieder in Cellulose und Salpetersäure gespalten wird, so ist sie zur Gruppe der zusammengesetzten Aether (Salpetersäureäther) zu rechnen.

In neuester Zeit hat J. Eder zahlreiche Elementar-Analysen über Pyroxylin angestellt[2]) und gelangte zu dem Resultate, dass die verschiedenen Pyroxylinsorten als Salpetersäurederivate der Cellulose, d. h. als Nitrate der Cellulose aufzufassen sind.

Nach Eder kann Cellulose ($C_{12}H_{20}O_{10}$) mit Salpetersäure 5 Verbindungen eingehen:

$C_{12}H_{14}O_4(NO_3)_6$	= Cellulosehexanitrat	mit	14.14 % N
$C_{12}H_{15}O_5(NO_3)_5$	= Cellulosepentanitrat	„	12.75 „ „
$C_{12}H_{16}O_6(NO_3)_4$	= Cellulosetetranitrat	„	11.11 „ „
$C_{12}C_{17}O_7(NO_3)_3$	= Cellulosetrinitrat	„	9.15 „ „
$C_{12}H_{18}O_8(NO_3)_2$	= Cellulosedinitrat	„	6.76 „ „

Das Cellulosehexanitrat bildet die eigentliche Schiessbaumwolle, welche in einem Gemenge von Aether und wenig Alkohol (Aetheralkohol) unlöslich ist; alle anderen Cellulose-Nitrate sind in Aetheralkohol löslich.

---

[1]) 1 g Schiessbaumwolle kann je nach Güte 3—6 g Schiesspulver ersetzen.

[2]) Berichte d. deutsch. chem. Ges in Berlin, 1880, S. 169.

Ein Gemenge von viel Cellulosetetranitrat mit Cellulosetrinitrat kommt als Collodiumwolle (lösliches Pyroxylin) im Handel vor.

Die explosiven Wirkungen der Schiessbaumwolle beruhen wie beim Schiesspulver darauf, dass sich bei ihrer Entzündung eine grosse Menge verschiedener Gase bildet: Stickstoff, Stickstoffoxyd, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Wasserdampf, die bei der Verbrennung der Schiessbaumwolle eine hohe Temperatur annehmen und sich in Folge dessen sehr stark ausdehnen.

Für die Schnelligkeit, mit welcher gute Schiessbaumwolle abbrennt, spricht der Umstand, dass sie auf der Rückseite der Hand entzündet werden kann, ohne irgend einen Schmerz zu verursachen; auf ein Häufchen Schiesspulver gelegt verbrennt sie, ohne dass dieses Zeit findet, sich zu entzünden; auf Papier gelegt, und letzteres über einer Flamme schwach erwärmt, verbrennt sie, ohne eine Entzündung des Papiers zu veranlassen. Die Bildung von Stickstoffoxyd oder vielmehr von Untersalpetersäure, welche bei der Verbrennung der Schiessbaumwolle an der Luft durch Sauerstoffaufnahme aus Stickstoffoxyd entsteht, kann man leicht experimentell nachweisen. In ein geräumiges Versuchsglas, welches gegen unten spitz zuläuft, bringt man ein Bäuschchen Schiessbaumwolle, entzündet es und deckt möglichst schnell eine Glasplatte darüber. Der innere Raum des Glases erfüllt sich sogleich mit den charakteristischen gelbrothen Dämpfen der salpetrigen Säure und Untersalpetersäure. Verbrennt man Schiessbaumwolle über Jodkaliumkleister oder über angefeuchtetem Jodkaliumkleisterpapier, so wird dieses durch die salpetrige Säure tief dunkelblau gefärbt; ebenso entsteht eine Röthung der Lackmustinktur, wenn man in einem Becherglase, auf dessen Boden sich Lackmustinktur befindet, Schiessbaumwolle abbrennen lässt (A. Vogel).

Von viel gleichmässigerer Wirkung als die lockere Schiessbaumwolle ist die comprimirte Schiessbaumwolle, welche in England in ausgedehntem Maasse fabricirt und für verschiedene militärische Zwecke, besonders zum Füllen von Torpedos für submarine Sprengungen angewandt wird.[1]) Diese comprimirte Schiessbaumwolle hat gleiche Stärke wie Dynamit mit 75 % Nitroglycerin (Nobel).

Eine noch grössere Explosionskraft als Schiessbaumwolle und Dynamit hat die in jüngster Zeit von Nobel bereitete Spreng-Gelatine, eine gallertartige Masse, die aus einer Lösung von Collodiumwolle und Nitroglycerin besteht. Sie enthält 90—93 % Nitroglycerin und 7—10 % Collo-

[1]) Man erhält sie dadurch, dass man fertige ausgewaschene Schiessbaumwolle in einem dem Holländer der Papierfabriken ähnlichen Apparate in einen gleichmässigen Brei verwandelt, dann durch Pressen in Form von Scheiben, Blättern, Körnern oder Cylindern bringt und schliesslich trocknet.

diumwolle. Geniehauptmann Trauzl fügte diesem neuen Sprengstoff noch etwas Campher hinzu (4 %) und erhielt so die Kriegs-Explosiv-Gelatine, welche sowohl durch ihre fürchterliche Explosionskraft als durch ihre Schwerentzündlichkeit alle anderen Dynamite übertreffen soll. Auch durch Zusatz von etwa 10% Schiessbaumwolle (Trinitrocellulose) zur Sprenggelatine erhält man nach Abel einen viel kräftigeren Explosionskörper, der auch besser zu handhaben ist, weil er fester ist als die gallertartige Gelatine (Naturforscher 1879. S. 364).

In Wasser, Alkohol und Aether, in Säuren und Alkalien ist die gewöhnliche Schiessbaumwolle unlöslich. Man kann sie daher mit Vortheil benutzen, um starke Säuren, Laugen, Lösungen von Chromsäure, übermangansaurem Kali und andere leicht zersetzbare Flüssigkeiten zu filtriren. Es gibt aber auch stickstoffärmere Pyroxylin-Sorten, welche in einer Mischung von Aether mit wenig Alkohol (Aetheralkohol), oder auch in Aceton und Methylalkohol löslich sind. Dazu gehört die Collodiumwolle, welche man durch 1—5stündiges Digeriren von Baumwolle in einem erkalteten Gemische von gleichem Vol. concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, oder durch 24stündiges Digeriren von Baumwolle in einem Gemisch von 2 Thln. trockenem Salpeter und 3 Thln. conc. Schwefelsäure erhält.

Die dickflüssige, farblose Lösung derselben in alkoholhaltigem Aether ist als Collodium bekannt. Giesst man etwas davon in Wasser, so scheidet sich die Schiessbaumwolle (Collodiumwolle) wieder aus.

Auf eine Glasplatte gegossen und dünn ausgebreitet, hinterlässt das Collodium nach dem Verdampfen des Aethers an der Luft Collodiumwolle in Form eines durchsichtigen zarten Häutchens, welches in Wasser unlöslich und für Wasser völlig undurchdringlich ist, aber eben so schnell verbrennt wie Schiessbaumwolle. Man kann Holz, Papier, Gewebe u. dergl. mit Collodium überziehen, um die Oberfläche wasserdicht und auch ziemlich luftdicht zu machen.[1]) Kleine Luftballons aus dünnen Collodiumhäutchen werden in der Experimentalchemie mit Wasserstoffgas gefüllt benutzt, um das geringe spec. Gewicht dieses Gases zu zeigen.

In der Chirurgie verwendet man Collodium als Verbandmittel, um Wunden luftdicht abzuschliessen; für den Photographen ist es unentbehrlich zur Herstellung der negativen Lichtbilder, die man auf einem durchsichtigen, Jodsilber enthaltenden Collodiumhäutchen in der Camera obscura erzeugt.

---

[1]) Werden Cigarren in Collodium getaucht, so erhalten sie einen Ueberzug, welcher das Abwickeln des Deckblattes verhindert, die Undichtigkeiten desselben verklebt und einem Aufweichen der Cigarren am Mundende entgegenwirkt.

Das Celluloid. Den Gebrüdern Hyatt zu Newark in Amerika gelang es im Jahre 1877 einen Stoff aus Schiessbaumwolle und Campher herzustellen, den sie Celluloid genannt haben. In einer Fabrik bei Paris (in St. Denis) und in einer Filialfabrik in Mannheim wird dieses neue Präparat durch Auflösung von Pyroxylin (erhalten durch Behandeln von Papier mit einer Mischung von 2 Thln. Salpetersäure und 5 Thln. conc. Schwefelsäure) in Campher mittelst Wärme und Druck im Grossen bereitet und eine Menge nützlicher, sowie zierlicher Sachen daraus hergestellt.

Das fertige Produkt hat etwa das Aussehen von hellem Horn, ist schwach durchscheinend, sehr elastisch und mindestens so fest wie gutes Holz. Man kann es bleichen und auf das mannigfachste färben. Beim Erhitzen auf 125° C. wird es weich und plastisch und lässt sich in alle möglichen Formen bringen und zusammenkneten.

Das Celluloid ist ein Ersatzmittel für Elfenbein. Man verfertigt daraus Kämme (die ohne zu zerbrechen sich nach allen Richtungen biegen lassen), Schmuckgegenstände, welche Elfenbein, Korallen, Schildplatt, Bernstein, Malachit täuschend ähnlich sehen, sodann werden Ornamente, Gebisse, künstliche Nasen, Knöpfe, Medaillons und Deckel für Bücher daraus fabricirt. Es ist nicht unmöglich, dass das Celluloid (oder das Zellhorn) die Guttapercha allmählich ersetzt. Neuerdings soll Celluloid-Masse zur Darstellung von Clichés für den Buchdruck verwendet werden.

Alle aus Celluloid gefertigten Gegenstände haben nur den einen Nachtheil, dass sie leicht entzündlich sind. Man muss sich deshalb hüten, sie mit einer Flamme in Berührung zu bringen. Die leichte Entzündbarkeit lässt sich beseitigen, wenn man das Proxylin in einer Lösung von kieselsaurem Natron auswäscht und dann phosphorsaures Ammoniak, borsaures Blei zusetzt.

Fabrikmässige Gewinnung der Oxalsäure aus Cellulose. Kocht man Cellulose, längere Zeit mit verdünnter Salpetersäure, oder behandelt man sie mit schmelzendem Kaliumhydrat, so geht sie durch Oxydation in Oxalsäure über. Wir haben in Deutschland mehrere Fabriken, welche aus Sägemehl durch Schmelzen desselben mit Kaliumhydrat Oxalsäure von grosser Reinheit und Schönheit darstellen.[1])

Erkennungsmittel für Cellulose. Betupft man reine Cellulose, wie Baumwolle, Papier oder irgend ein aus reiner Cellulose bestehendes Pflanzengewebe mit wässeriger oder schwach weingeistiger Jodlösung und setzt dann einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure (2 Volthl. Schwefelsäure mit 1 Volth. Wasser verdünnt) zu, so erscheint sofort eine blaue oder violette Färbung.

Mit Ausnahme der Flechtenschläuche wird die Substanz der Zellmembranen durch frisch bereitete wässerige Jodlösung allein nicht gebläut, sondern entweder gelblich, braungelb bis roth oder auch gar nicht gefärbt.

---

[1]) Die Fabrik von R. Köpp & Comp. in Oestrich im Rheingau producirt auf diese Weise jährlich 400.000 Kilo Oxalsäure.

Dieselbe Blaufärbung der Cellulose wie Jod in Verbindung mit conc. Schwefelsäure bewirkt auch eine Jodlösung, welche eine Jodverbindung (Jodwasserstoffsäure,[1]) Jodkalium oder Jodzink) gelöst enthält. So z. B. werden die Zellmembranen des Cambiums von Pin. sylvestris und vieler anderer Nadel- und Laubhölzer durch verdünnte wässerige Jodlösung, die Jodkalium enthält, sofort blau gefärbt.

Dieses Verhalten der Cellulose ist so charakteristisch, dass man es auch bei mikroskopischen Untersuchungen benutzt, um in feinen Längs- oder Querschnitten vegetabilischer Gewebe die Gegenwart von Cellulose nachzuweisen.[2]) Besonders gut eignet sich zur mikrochemischen Erkennung von Cellulose eine Lösung von Chlorzinkjod.[3])

Aber nur die jugendlichen, zarten, nicht verholzten Zellen, deren Membranen noch aus Cellulose bestehen, bläuen sich nach dem Befeuchten mit Jodlösung und Schwefelsäure; dann die älteren Parenchymzellen, die inneren Theile der verdickten Holzzellen von Pinus und Abies, die Bastfasern des Hanfs und Leins. Taucht man z. B. einen Fichtenspan kurze Zeit in concentrirte Schwefelsäure und befeuchtet ihn dann mit wässeriger Jodlösung, so färbt er sich schön blau, ein Eichenspan dagegen nicht. Alle älteren, stark verholzten Zellmembranen, wozu auch die äusseren Membranschichten der Holzzellen und Gefässe gehören, werden durch Jod und Schwefelsäure nur gelb oder braun, schwach verholzte oft grün bis blaugrün gefärbt. Erst wenn aus solchen Zellwänden die inkrustirenden Substanzen durch Kochen mit Salpetersäure oder mit einer Lösung von chlorsaurem Kali und Salpetersäure (Schulze'sche Flüssigkeit) entfernt sind, tritt die Bläuung mit Jod und Schwefelsäure oder mit Chlorzink-Jodlösung ein.

---

[1]) Lässt man eine wässerige oder weingeistige Jodlösung längere Zeit unter dem Einfluss des Lichtes stehen, so bildet sich in derselben Jodwasserstoffsäure. Deshalb färben sich manche Zellmembranen mit alter Jodtinktur schön blau, während sie in frisch bereiteter farblos bleiben. Ueberall, wo es gilt, unter dem Mikroskop die Substanz einer Membran durch Jod genau zu beobachten, thut man daher am besten, die Jodlösung auf dem Objectträger selbst zu bereiten, indem man einen kleinen Jodsplitter an den Rand des Deckgläschens oder zwischen die Objecte bringt (Nägeli).

[2]) Wir werden noch verschiedene andere sehr verbreitete organische Pflanzenbestandtheile kennen lernen, welche mit Zuhilfenahme gewisser Reagentien sich unter dem Mikroskop in frischen feinen Schnitten leicht erkennen lassen. Diese Art der Erkennung von Pflanzenstoffen in vegetabilischen Geweben nennt man „mikrochemische Prüfung." Es ist ein vortreffliches Mittel, um die Vertheilung und Wanderung der betreffenden Stoffe im Pflanzenkörper zu verfolgen.

[3]) Diese Chlorzink-Jodlösung wird bereitet, indem man Zink in Salzsäure auflöst, die Lösung bei Gegenwart von überschüssigem Zink bis zur Syrupdicke abdampft, Jodkalium bis zur Sättigung darin löst, endlich mit so viel Jod versetzt, als die Flüssigkeit aufzunehmen vermag.

Umwandlungsprodukte der Cellulose in den Pflanzen.

a. Lignin, Holzstoff, holzbildende Substanz, Xylogen.

An der Bildung der Holzzellen und Gefässe betheiligen sich ausser Cellulose noch verschiedene organische und unorganische Stoffe. Es geht dies schon daraus hervor, dass das Holz der Bäume bezüglich seiner Zusammensetzung wesentlich von der Cellulose abweicht und ganz andere chemische und physikalische Eigenschaften besitzt, als diese. Während reine Cellulose in Kupferoxyd-Ammoniak löslich ist, durch Jodlösung und Schwefelsäure blau gefärbt wird und in concentrirter Schwefelsäure sich ohne Schwärzung löst, ist Holzfaser in Kupferoxyd-Ammoniak unlöslich, wird durch Jod und Schwefelsäure gelb oder braun gefärbt und schwärzt sich durch concentr. Schwefelsäure unter Abscheidung von Kohle. Auch die procentische Zusammensetzung der Cellulose ist wesentlich verschieden von der des Holzes; erstere enthält 44.4 % Kohlenstoff, 6.2 % Wasserstoff und 49.4 % Sauerstoff, völlig trockenes Holz dagegen 48—50 % Kohlenstoff, 43—45 % Sauerstoff und 6 % Wasserstoff, ist also kohlenstoffreicher, aber sauerstoffärmer als die reine Cellulose, und der Wasserstoff beträgt mehr wie nöthig um mit dem vorhandenen Sauerstoff Wasser zu bilden.

Diese Unterschiede zwischen der Cellulose und dem Holze rühren von einer kohlenstoffreichen Substanz her, welche bei der Verholzung der Zellen in die Membranen sich einlagert und die Verdickung der Zellwandungen bedingt. Von Payen wurde diese holzbildende Substanz inkrustirende Materie genannt, von F. Schulze als Lignin oder Holzstoff bezeichnet.

Es ist bis jetzt nicht gelungen, aus dem Holze Lignin in reinem Zustande abzuscheiden und darzustellen, da wir kein Auflösungsmittel für dasselbe kennen, von welchem es nicht zugleich chemisch zersetzt wird, und umgekehrt auch die Cellulose und die übrigen Begleiter des Lignins nicht aufgelöst werden können, ohne zugleich auch dieses zu zerstören.

Quantitative Bestimmung des Ligningehalts.

Wohl aber lässt sich der Ligningehalt irgend eines vegetabilischen Gewebes annähernd bestimmen, wenn man durch Auswaschen mit Wasser, Alkohol, Aether, dann durch Kochen mit verdünnten Säuren und verdünnten Alkalien alle vorhandenen organischen Stoffe bis auf Cellulose und Lignin entfernt und den Rückstand hierauf etwa 14 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur in der schon mehrfach erwähnten Schulze'schen Flüssigkeit (einem Gemenge von Kaliumchlorat und Salpetersäure) digeriren lässt. Das Lignin wird durch dieses kräftige Oxydationsmittel zerstört und gelöst,

so dass der Rückstand, mit sehr verdünntem Ammoniak und dann mit Wasser gehörig ausgewaschen, aus reiner Cellulose besteht.

Ligningehalt verschiedener Hölzer und anderer Pflanzentheile. Auf diese Weise hat Professor Franz Schulze den Ligningehalt verschiedener Hölzer und anderer Pflanzentheile bestimmt und gefunden, dass der Ligningehalt in 100 Theilen der bei 100 ° getrockneten Substanz beträgt:

im Hainbuchenholz	51.59 %
„ Eichenholz	54.12 %
„ Erlenholz	52.03 %
„ Akazienholz	47.06 %
„ Kiefernholz	41.99 %
„ Roggenstroh	46.25 %
„ ungebleichten Flachs . .	17.08 %
in den Wallnussschalen . .	65.92 %

Die harten und spec. schwereren Hölzer sind demnach reicher an Lignin (inkrustirenden Substanzen), als die weichen und leichteren Holzsorten (vergl. S. 155). Man kann annehmen, dass nahe die Hälfte (50 %) der trockenen Holzmasse aus Lignin oder inkrustirenden Substanzen, die andere Hälfte nahezu aus Cellulose besteht. Auch im Stroh, im Heu, insbesondere im überreifen, in der Kleie kommt Lignin in ziemlich beträchtlicher Menge vor; am reichsten daran sind die harten Nussschalen, die Concretionen der Birnen, die Kerne des Steinobstes, die Kirschkerne, Zwetschgenkerne u. s. w.

In dem Maasse, als die Zellen mit fortschreitendem Wachsthum und Alter der Pflanzen mehr und mehr verholzen, nimmt der Ligningehalt zu, der Cellulosegehalt dagegen ab. Junges Holz enthält deshalb weniger Lignin und mehr unveränderte Cellulose, als älteres Kernholz, bei welchem der Holzstoff stärker vertreten ist. Ebenso sind die Blätter der Bäume und Gesträuche, dann die Futtergewächse um so ärmer an Lignin und um so reicher an unveränderter Cellulose, je jünger sie sind. Da die meisten Pflanzen im jugendlichen Alter gleichzeitig sehr reich an Eiweissstoffen sind, so repräsentiren sie in dieser Periode ein nahrhaftes und leicht verdauliches Futter. Mit fortschreitendem Alter verringert sich ihr Eiweissgehalt relativ, während ihr Lignin- und Rohfasergehalt sich absolut und relativ vermehrt; es muss mithin ihr Futterwerth mit dem Alter nicht unbedeutend sinken. Man soll deshalb Gras, Klee, Luzerne, Esparsette und andere Futtergewächse in eben beginnender Blüthe ernten; wartet man bis zur vollen Blüthe oder noch weiter hinaus, so nimmt die Menge der verdaulichen und ernährenden Stoffe mehr und mehr ab.

Durch die bei der Verholzung stattfindende Einlagerung der inkrustirenden Substanzen in die Substanz der Zellwände wird auch eine physikalische Veränderung derselben herbeigeführt; es werden die Zellmembranen beträchtlich verdickt und in Folge dessen härter, unbiegsamer und schwerer verdaulich, behalten aber ihre Imbibitionsfähigkeit für Wasser und ihre Permeabilität oder Durchlässigkeit für Gase und Flüssigkeiten bei.

Mit dem Grade der Verholzung oder Verdickung der Zellen und Gefässe steht mithin die Festigkeit der Pflanzen und Pflanzengewebe in einer gewissen Beziehung. Das Mark, dessen Zellmembranen wenig oder gar keine Verdickungsschichten besitzen, ist daher sehr weich; ebenso sind junge Blätter weicher als ältere, weil in letzteren die Zellen und Gefässe stärker verholzt sind. Die Blätter werden aber wieder übertroffen durch die Rinde und durch das Holz, dessen Zellen noch stärker verdickt sind. Das im Frühjahr oder im Vorsommer gleichzeitig mit der Blattentwickelung gebildete Holz (Frühlingsholz) ist lockerer und besteht aus dünnwandigeren Zellen als das dichtere Holz, welches im Nachsommer erzeugt wird (Herbstholz), bei welchem die Zellwände viel stärker verdickt sind.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass die Stärke der Verholzung oder die Dicke der Zellwände und Gefässe einen wesentlichen Einfluss auf die wichtigsten technischen Eigenschaften der Hölzer, auf ihre Festigkeit, Härte, spec. Gewicht, auf ihre Heizkraft haben muss. Ligninreiches Holz mit stark verdickten Zellwänden liefert auch bei der trockenen Destillation unter sonst gleichen Verhältnissen mehr Essigsäure (Holzessig) als ligninarme Substanzen.

So erhielt Payen aus

100 Thln. Eichenholz 4.0 %
100 „ Pappelholz 3.6 %
100 „ Baumwolle 2.7 %
100 „ Stärkemehl 2.3 % reine Essigsäure.

Aber nicht nur die Festigkeit des Holzes, sondern auch die Widerstandsfähigkeit der Bäume und Aeste, der Culturpflanzen gegen Stürme, gegen aufgelagerte Schnee- und Eismassen, gegen heftige Platzregen hängt vorzugsweise von der schwächeren oder stärkeren Verholzung der Zellen und Gefässe ab. Recht augenfällig lässt sich dies an den Getreidehalmen wahrnehmen. Stehen nämlich Halmfrüchte auf mastigem Boden, der zuviel Stickstoffnahrung (Guanodüngung, frische Stallmistdüngung) erhielt, und wurden sie zu dicht angebaut, so beschatten sich die üppig emporgeschossenen Pflanzen gegenseitig und es können wegen ungenügenden Lichtzutritts die Halme nicht gehörig verholzen. In Folge dessen fehlt ihnen die nöthige Steifigkeit und Festigkeit, es bildet sich sog. Lagergetreide, das sich

bei eintretendem starkem Wind oder bei Platzregen leicht umlegt.[1]) Das beste Schutzmittel ist richtige Düngung und entsprechende Stellung in der Fruchtfolge. Auch schützt Tief- und Drillcultur.

Welche mächtige Einwirkung das Sonnenlicht und der grössere oder geringere Bestandsschluss auf die Verholzung hat, sehen wir im Walde: Die im dichten Schluss erwachsenen Bäume besitzen in der Regel eine viel geringere Widerstandsfähigkeit gegen Stürme, gegen Schnee- und Eisdruck, als die Bäume solcher Bestände, die frühzeitig durchforstet wurden und stärker verholzen konnten. Ebenso ist bekannt, dass im freien Stande gewachsenes Holz härter und fester ist, als das im Innern gut geschlossener Bestände erwachsene.

Bäume oder Pflanzen, die nicht genügend Licht empfangen, können nicht so viel inkrustirende Substanzen erzeugen, als zur entsprechenden Verholzung ihrer Zellwände nothwendig ist. (Nachtheil allzudichten Standes junger Pflanzen in Saatbeeten.)

Da nun aber durch die Verholzung die Pflanzen nicht nur härter, sondern zugleich auch schwerer verdaulich werden, so sucht man bei den Futterpflanzen einen möglichst dichten Stand herbeizuführen. Dünn bestandener Klee wird weit schneller hartstenglig als dicht bestandener. Man gibt daher dem Gras, Klee und anderen Grünfutterpflanzen durch starke Aussaat einen möglichst dichten Stand, um ein zartes, nicht verholztes, leicht verdauliches Futter zu gewinnen.

Die Stärke der Verholzung einer und derselben Holzart oder einer Culturpflanze ist aber nicht allein vom Alter und von der Lichteinwirkung, sondern auch vom Standorte, insbesondere von der Beschaffenheit des Bodens abhängig. Werden Pflanzen durch abnorme Nahrungs- und Witterungsverhältnisse zu einem schnellen Wachsthume getrieben, so haben ihre Zellwände keine Zeit, sich entsprechend zu verdicken, die Zellmembranen bleiben dünnwandiger und die Pflanze besitzt in dieser Zeit eine geringe Festigkeit. Da die Holzgewächse bis zu einem gewissen Grade um so schneller wachsen, je frischer und kräftiger der Boden ist, so erklärt sich, warum bei schnellem Wachsthum derselben, namentlich wenn zugleich wegen gedrängten Standes nicht genügend Licht einwirken kann, in der Regel leichteres, nicht so hartes und festes Holz erzeugt wird, als bei langsamem Wachsthum auf weniger kräftigem Boden, oder in bedeutender Höhe über dem Meere (Hochgebirge).

---

[1]) Eine der zahlreichsten Ursachen vom Lagern des Getreides ist die als Unkraut bekannte Ackerwinde (Convolvulus arvensis), welche sich um die Getreidehalme fest herumschlingt, wodurch dieselben von der Schwere der Ackerwinde zu Boden gezogen werden. Gegen dieses lästige Unkraut hilft nur tiefes Umpflügen des Bodens und sorgfältiges Auslesen der Rhizome, welche unter dem Boden dahinkriechen.

Bildung des Lignins bei der Verholzung der Zellen.

Der Grundbestandtheil aller verholzten Zellwände und Gefässe ist Cellulose, zwischen welche die Holzsubstanz oder das Lignin eingelagert und zugleich mit Kalk oder Kieselsäure imprägnirt ist. Man kann aus einer verdickten Zellwand (Holzzelle) das Lignin (durch die Schulze'sche Flüssigkeit) gänzlich entfernen, ohne dass die Zellwand in ihrem Querdurchmesser verdünnt oder in sonstiger Weise in ihrem Bau wesentlich verändert wird. Es folgt aus dieser Thatsache, dass das Lignin auf den älteren Zellhäuten nicht schichtenförmig abgelagert, sondern mit den Cellulosemolecülen innig verbunden ist. Wahrscheinlich gelangt es nicht aus dem Zellsafte in die Zellmembran, sondern entsteht mit zunehmendem Alter und Wachsthum der Pflanzen innerhalb der Zellwand durch chemische Umwandlung eines Theiles der Zellstoffmolecüle, bleibt zwischen den Molecülen der Zellhaut eingelagert und bildet sich an dem Orte, wo es gefunden wird. Demnach wären Lignin und wohl auch andere inkrustirende organsiche Substanzen Umwandlungsprodukte der Cellulose-Molecüle der Zellwand.[1])

Diese Umwandlung kann möglicherweise auf einer durch die Athmung Pflanzen bewirkten Oxydation der Cellulose beruhen, wobei Kohlensäure und Wasser gebildet werden und eine kohlenstoffreichere Verbindung zurückbleibt. Der Uebergang der Cellulose in Lignin liesse sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underset{\text{Cellulose}}{4\ C_6H_{10}O_5} + 10\ O = \underset{\text{Lignin}}{C_{18}H_{24}O_{10}} + \underset{\text{Kohlensäure.}}{6\ CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{8\ H_2O}$$

Zusammensetzung und Eigenschaften des Lignins.

Da es noch nicht möglich war, das Lignin im reinen Zustande zu isoliren, so besitzen wir auch über die chemische Natur und über die Zusammensetzung desselben noch sehr mangelhafte Kenntnisse. Es ist noch nicht einmal entschieden, ob Lignin eine einfache chemische homogene Verbindung ist, oder ob es, was wahrscheinlicher ist, aus einem Gemenge verschiedener organischer, noch nicht näher gekannter Stoffe besteht, wofür der Umstand spricht, dass der chemische Charakter der verholzenden Substanz nach der Natur der Pflanzen und Pflanzentheile verschieden ist und auch in verschiedenen Hölzern beträchtlich von einander abweicht. Lässt man auf Holz nach einander verschiedene Lösungsmittel, wie verdünnte Säuren, verdünntes und concentrirtes Am-

[1]) Wir werden später noch andere Umwandlungsprodukte der Cellulose kennen lernen, Harze, Gummi, Pflanzenschleime, Pectose u. a.

moniak, Alkohol, Essigsäure einwirken, so können aus demselben verschiedene Stoffe in wechselnden Mengen ausgezogen werden.

Verschiedene Chemiker haben sich schon bemüht, diese verschiedenen in der inkrustirenden Substanz enthaltenen Verbindungen aus dem Holze zu isoliren, aber es ist ihre Reindarstellung bis jetzt noch nicht gelungen.

Durch vergleichende Elementaranalyse der mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure gereinigten Holzfaser, welche aus Cellulose besteht, und der blos durch Auslaugen mit Wasser, Alkohol und Aether, durch Kochen mit verdünnter Kalilauge und verdünnten Säuren (von Saftbestandtheilen) gereinigten Hölzer, welche noch Cellulose, Lignin und Intercellularsubstanz enthalten, hat Schulze die elementare Zusammensetzung des Lignins oder der inkrustirenden Substanz berechnet und gefunden, dass es in 100 Theilen wahrscheinlich enthält:

55.55 % Kohlenstoff,
5.83 „ Wasserstoff,
38.62 „ Sauerstoff.

Diesen Zahlen entspricht am besten die Formel $C_{19}H_{24}O_{10}$.

Unterschied der Cellulose von Lignin.

Dadurch ist constatirt, dass das Lignin mehr Kohlenstoff und Wasserstoff, aber entsprechend weniger Sauerstoff enthält als die Cellulose, dass ferner Wasserstoff und Sauerstoff nicht in demselben Verhältniss vorhanden sind, wie im Wasser, sondern ein Ueberschuss von 4 Atomen oder von ca. 1 % Wasserstoff sich vorfindet, weshalb diese Verbindung nicht zur Gruppe der Kohlenhydrate gezählt werden kann.

Aus der Anwesenheit des Lignins erklärt sich der grössere Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Holzes im Vergleich zur Cellulose.

In Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien ist das Lignin gleich der Cellulose unlöslich,[1]) dagegen wird es durch kräftige oxydirende Mittel, z. B. durch Chlor, durch Chromsäure, Königswasser, durch Kochen mit starker Salpetersäure, durch die Schulze'sche Flüssigkeit (eine Lösung von chlorsaurem Kali in Salpetersäure) viel leichter zerstört und gelöst als die Cellulose.[2]) Auf diesem Verhalten beruht die

[1]) Cellulose und inkrustirende Substanz erweichen durch Einwirkung kochenden Wassers oder heisser Wasserdämpfe. Seit mehr als anderthalbhundert Jahren wird daher heisser Dampf angewendet, um Holz biegsam zu machen. In neuerer Zeit wird zu diesem Zweck das Holz in Dampfkesseln erhitzt.

[2]) Je ligninreicher ein Pflanzengewebe ist, desto leichter und stärker wird es von der Schulze'schen Flüssigkeit angegriffen, je reiner dagegen die Cellulose ist, desto mehr widersteht das Gewebe der auflösenden Wirkung. Hollundermark z. B. löst sich weit schwieriger, als die Gefässe und Zellen des Holzes.

Reindarstellung der Cellulose und die oben erwähnte Methode, in verholzten Geweben das Lignin von der Cellulose zu trennen. Von kochender concentrirter Kali- oder Natronlauge wird Lignin viel leichter angegriffen und gelöst als die Cellulose, worauf sich die Entfernung des Lignins und der Intercellularsubstanz aus dem Holzgewebe gründet, wie es bei der Gewinnung der Cellulose zum Zwecke der Papierfabrikation geschieht.[1])

Von concentrirter Schwefelsäure wird Lignin geschwärzt, während die Cellulose sich darin ohne Schwärzung löst. Hieraus erklärt sich vorzugsweise die schwarze Färbung des Holzes durch Einwirkung von Schwefelsäure.

In Kupferoxyd-Ammoniak ist Lignin unlöslich, und durch Jod und Schwefelsäure wird es nicht blau, sondern gelb bis schmutzig braun gefärbt. Nach Entfernung der Holzsubstanz aus zerkleinertem Holze oder anderen holzigen Geweben durch oxydirende Mittel färbt sich die zurückbleibende Cellulose durch Jod und Schwefelsäure blau und ist in Kupferoxyd-Ammoniak löslich.

Selbst bei der Vermoderung und Verwesung vegetabilischer Stoffe wird der Holzstoff leichter und schneller angegriffen und beim Bleichen vegetabilischer Gewebe leichter zersetzt als der Zellstoff.

Verdaulichkeit der Cellulose und des Lignins.

Der Ligningehalt ist auch bei der Beurtheilung der Verdaulichkeit des Futters unserer pflanzenfressenden Nutzthiere zu berücksichtigen, denn der Holzstoff bildet vorzugsweise den unverdaulichen Bestandtheil der Rohfaser im Stroh, im Wiesen- und Kleeheu, in der Kleie, in Blättern u. s. w. Aus den Henneberg-Stohmann'schen Versuchen ergibt sich, dass das Rind bis zu 60 % der Rohfaser des Heues, 36 % der Rohfaser des Bohnenstrohs verdauen kann, während im Verdauungskanale der Fleischfresser und der Menschen die Rohfaser nicht aufgelöst und durch den Koth wieder unverdaut abgeschieden wird.

---

[1]) Aehnlich wie Lignin verhält sich die im Holze enthaltene Intercellularsubstanz, durch welche die einzelnen Holzzellen an ihren Berührungsstellen zusammengehalten werden. Auch diese Substanz wird von chlorsaurem Kali und Salpetersäure, von verdünnter Chromsäure, von Alkalien, Chlor u. dergl. angegriffen und zerstört. Behandelt man daher zerkleinerte Holzspäne mit diesen chemischen Agentien in geeigneter Weise, so löst sich die Intercellularsubstanz und die einzelnen Holzzellen werden isolirt, welche dann aus reiner Cellulose bestehen. Der chemische Charakter der Intercellularsubstanz ist aber nach Art der Pflanzen und Pflanzengewebe, dann nach Alter sehr verschieden. Unter gewissen Umständen bildet sich durch Umsetzung der Zellmembran als Intercellularsubstanz das sog. schleimgebende Gewebe, in anderen Fällen eine Substanz, die als Pectose bekannt ist.

Nur die jungen, zarten Zellwände in jungen Gemüsen und in Früchten können von Menschen und Fleischfressern in Lösung übergeführt und verdaut werden. Stets ist aber Cellulose schwerer zu verdauen als Stärkemehl, von dem wir wissen, dass es durch den Speichel und Darmsaft leicht in Zucker übergeführt wird. Wahrscheinlich beruht die Verdauung der Cellulose im Darmkanale auf einem Fäulnissprocess, welcher durch die enormen Massen der im Darminhalte lebenden Bacterien vermittelt wird. Durch diese fäulnissartigen Gährungsprocesse wird die Cellulose im Darmkanal unter Entwickelung von Sumpfgas löslich, das einen normalen Bestandtheil des Darminhaltes der Pflanzenfresser bildet. Ueber die löslichen Produkte, welche bei der Verdauung der Cellulose gebildet werden und ins Blut übergehen, wissen wir noch nichts; vermuthlich spielen dabei Zucker oder organische Säuren aus der Fettsäuregruppe (Buttersäure) eine grosse Rolle. Aus vielfachen Fütterungsversuchen geht nur hervor, dass Cellulose einen ähnlichen Nährwerth besitzt, wie die übrigen Kohlenhydrate, Stärkemehl und Zucker.

Erkennungsmittel für Lignin oder Holzstoff. Es gibt verschiedene Mittel, verholzte Zellen und Gewebe zu erkennen und selbst sehr geringe Mengen von Holzsubstanz nachzuweisen.

1. Am besten verwendet man dazu eine wässerige, mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von schwefelsaurem Anilin, oder eine mit Salzsäure stark angesäuerte Lösung von salzsaurem Anilin.

Schon vor längerer Zeit hatte Runge gefunden, dass Fichtenholz durch schwefelsaures Anilin gelb gefärbt wird, später machte Hofmann ähnliche Beobachtungen mit Salzen anderer ähnlicher Körper, bis endlich Wiesner nachgewiesen hat, dass alle Anilinsalze die Eigenschaft haben, inkrustirte oder verholzte Membranen gelb zu färben. Seitdem wird dieses höchst empfindliche Reagens allgemein als mikrochemisches Erkennungsmittel verholzter Zellen verwendet. [1]) Befeuchtet man Holz oder andere verholzte Gewebe mit einer der genannten Anilinsalzlösungen, so geben sich Spuren von Holzstoff durch eine schwach gelbliche, grössere Mengen durch eine intensiv goldgelbe bis orangegelbe Färbung zu erkennen. Diese Reaction ist so empfindlich, dass man damit leicht constatiren kann, welche

[1]) Burgerstein empfiehlt, einen Schnitt des zu prüfenden Gewebes in einen Tropfen destillirtes Wasser zu legen, und dann einen Tropfen des concentrirten Reagens vom Rande des Deckglases aus zum Object fliessen zu lassen. Bringt man den gelb gefärbten Schnitt in verdünnte Kali- oder Natronlösung oder in Ammoniak, so wird derselbe in der Regel sogleich gänzlich entfärbt. Wäscht man ihn dann mit einigen Tropfen destillirten Wassers gut aus und betupft ihn mit einer Säure, z. B. mit Salzsäure, so tritt die gelbe Färbung sogleich wieder ein.

Zellen in den verschiedenen Geweben einer Pflanze verholzt und welche unverholzt sind. Man kann natürlich dasselbe Reagens auch zur Nachweisung des Holzstoffes im Stroh, im ungebleichten Flachs, Hanf etc., ebenso zur Erkennung des Holzschleifstoffs im Papier benutzen. Jedes holzstoffhaltige, schlechte Schreib- und Druckpapier (Zeitungspapier) färbt sich beim Betupfen mit schwefelsaurem oder salzsaurem Anilin mehr oder weniger schwefelgelb. Gutes, dauerhaftes Schreib- und Druckpapier, zu dessen Bereitung nur Hadern oder ligninfreie Holzcellulose verwendet wurde, färbt sich durch Anilinsalze nicht gelb. Die Gegenwart von Holzcellulose kann nur durch das Mikroskop nachgewiesen werden.

Werden verholzte Gewebe, z. B. zerkleinerte Holzspäne, mit kräftig oxydirenden Mitteln (Schulze'scher Flüssigkeit) so lange behandelt, bis die Holzsubstanz zerstört und entfernt ist, so wird der Rückstand (Cellulose) nach sorgfältigem Auswaschen durch Anilinsalze nicht mehr gelb gefärbt.

Nimmt man anstatt eines Anilinsalzes die Lösung von salzsaurem Naphtylamin, so färben sich die verholzten Gewebe rasch und lebhaft orange.

2. Ein ausgezeichnetes Reagens zur Nachweisung der Holzsubstanz und zur Erkennung verholzter Zellen ist nach Wiesner auch Phloroglucin[1]) in Verbindung mit Salzsäure.

Bringt man einen Tropfen einer etwa halbprocentigen Lösung von Phloroglucin auf einen Fichtenspan oder auf einen dünnen Schnitt eines verholzten Gewebes und benetzt die Stelle mit einem Tropfen Salzsäure, so tritt alsbald eine sehr schöne, lebhaft rothe, etwas ins Violette ziehende Färbung ein. Beim Eintrocknen tritt die Violettfärbung deutlicher hervor. Es lassen sich durch dieses Reagens auch die kleinsten Spuren von Holzsubstanz in vegetabilischen Geweben, im Hanfe, im Flachse u. s. w. nachweisen.

Alle Holzschleifstoffpapiere färben sich damit intensiv roth.

Die auf chemischem Wege aus Holz fabrikmässig dargestellte und gebleichte Cellulose, dann Leinwand, Baumwolle, schwedisches Filtrirpapier färben sich weder mit Anilinsalzen gelb, noch mit Phloroglucin und Salzsäure roth, sie bleiben unverändert, sind also frei von Holzsubstanz und bestehen aus fast reiner Cellulose.

Benetzt man ein Stück frisches junges Kirschenholz oder den Querschnitt eines jungen Triebes vom Kirschbaum nur mit concentrirter Salz-

---

[1]) Das Phloroglucin $C_6H_3(OH)_3$, isomer mit Pyrogallussäure, bildet sich beim Schmelzen von Catechu, Kino und verschiedenen Harzen (wie Gummigutt, Drachenblut) mit Kalihydrat. Es bildet farblose Prismen und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether.

säure, so färben sich nach kurzer Zeit alle verholzten Wände sehr schön violett oder rosenroth. Dieselbe Erscheinung kann man an Querschnitten der meisten jungen Holzgewächse (Aesculus, Tilia, Populus, Larix u. a.) und vieler krautartiger Pflanzen wahrnehmen. Die eintretende violette Färbung rührt von Phloroglucin her, das nach Wiesner's Beobachtungen im Safte vieler Zellen sich findet, im Mark und in der Rinde der Bäume seinen Sitz hat und von den verholzten Membranen aufgesaugt wird.

3. Nach v. Höhnel ist Phenol-Salzsäurelösung ein sehr empfindliches Reagens auf Holzstoff, wenn man direktes Sonnenlicht zur Verfügung hat.[1]) Werden nicht zu dünne Querschnitte holziger Pflanzen mit möglichst wenig Phenol-Salzsäurelösung befeuchtet und unter dem Deckglase dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt, so färben sich alle verholzten Membranen nach kurzer Zeit sehr schön blaugrün oder nach dem Trocknen himmelblau; dauert die Besonnung länger, so verblasst die Farbe rasch und wird meergrün oder gelbgrün. Im gewöhnlichen Tageslicht färben sie sich nur schwach grün, oft nur gelbgrün.

Diese Grünfärbung aller verholzten Zellen bei Gegenwart von Phenol und Salzsäure wird nach Höhnel's Untersuchungen theils vom Lignin, theils von Spuren Coniferin (vergl. dieses) bewirkt, welches möglicherweise einen constanten Begleiter des Holzstoffes in verholzten Membranen bildet.[2]) Die himmelblaue oder blassblaue Färbung nach dem Trocknen der Schnitte in der Sonne ist für das Coniferin sehr charakteristisch, während die Grünfärbung im feuchten Zustande sowohl dem Coniferin als auch dem Holzstoff angehört.

Holzstoffhaltige Papiere färben sich mit Phenol-Salzsäure befeuchtet und der Sonne ausgesetzt ebenfalls grün oder blau. Untersucht man diese so gefärbten Papiere unter dem Mikroskope, so zeigen sich nur die verholzten Membranfasern (das Holzzeug) derselben gefärbt, die darin vorkommenden nicht verholzten Membranen (Baumwoll- und Leinfasern) sind vollkommen farblos. Der Grad der Färbung des Papiers richtet sich wie bei Anilinsalzen und Phloroglucin ganz nach der Quantität von Holzstoff, welche darin enthalten ist. Alle holzstofffreien Papiere färben sich mit Phenol-Salzsäure so wenig, wie mit Anilinsalzen oder mit Phloroglucin.

Durch concentrirte Salzsäure allein (ohne Zusatz von Phenol) färben sich die Querschnitte aller verholzten Gewebe, namentlich der Hölzer, mehr

---

[1]) Man verschafft sich die Phenol-Salzsäurelösung in der Weise, dass man krystallisirtes, reines Phenol in der Wärme in möglichst wenig conc. Salzsäure auflöst und während des Erkaltens soviel conc. Salzsäure langsam hinzufügt, als nothwendig ist, um die entstehende Trübung wieder aufzulösen und eine vollkommen klare Lösung zu erhalten.

[2]) v. Höhnel, histochemische Untersuchung über das Xylophilin und Coniferin, Sitzgsber. d. k. k. Akad. d. Wiss., 76. Bd., 1. Abthlg., S. 698.

oder minder gelb oder grünlichgelb. Dauert die Einwirkung der Salzsäure länger, so färben sich die verholzten Membranen schmutzig fleischfarben oder schwarz-violett, häufig tritt auch eine ins Graue oder Braune ziehende Färbung ein. Diese Färbungen rühren jedenfalls von Zersetzungsprodukten der verholzten Membranen her, die durch Einwirkung der concentrirten Salzsäure entstehen.

Concentrirte Schwefelsäure färbt die verholzten Membranen dunkelviolett, was zum Theil von Coniferin, zum Theil von Zersetzungsprodukten des Holzes bewirkt wird, die mit concentrirter Schwefelsäure immer entstehen.

Werden nach meinen Beobachtungen Sägespäne von Fichtenholz mit schwach verdünnter kalter Schwefelsäure (1 Volumentheil concentrirte Schwefelsäure und $^1/_2$—1 Volumentheil Wasser) zu einem Brei angerührt, so nehmen sie eine prachtvolle grüne Farbe an, die mit Chlorophyllgrün verwechselt werden könnte.

Bemerkenswerth ist endlich noch, dass Holz durch längeres Injiciren von verdünnter Salzsäure unter einem Druck von 2 Atmosphären in die mit der Rinde versehenen Stämme, nachheriges Auswaschen mit Wasser in derselben Weise, dann Trocknen mittelst eines durchgetriebenen Luftstromes von 37° eine vorzügliche Plasticität erlangt, so dass sich das so behandelte Holz im feuchten Zustande auf $^1/_{10}$ seines ursprünglichen Volumens zusammenpressen lässt (Jahresbericht der Chemie 1865, S. 851.)

b. Das Holz.

Die Holzarten sind nicht nur in ihren physikalischen Eigenschaften (specifisches Gewicht, Härte, Festigkeit, Porosität, Spaltbarkeit, Biegsamkeit, Elasticität) wesentlich verschieden,[1]) sondern weichen auch in chemischer Beziehung mehr oder weniger von einander ab.

Das Holz ist ein höchst complicirter zusammengesetzter Körper, an dessen Bildung sich Wasser, organische und unorganische Stoffe betheiligen.[2]) Ueber den Wassergehalt der verschiedenen Holzarten

[1]) Die physikalischen Eigenschaften der Hölzer, welche bei der mechanischen Bearbeitung derselben in Betracht kommen, sind mehr oder weniger ausführlich behandelt in: Karmarsch, Handbuch der mechanischen Technologie; Nördlinger, die technischen Eigenschaften der Hölzer; A. Mayer, chemische Technologie des Holzes als Baumaterial; Gayer, die Forstbenutzung.

[2]) Bekanntlich enthält jedes Holz auch eine gewisse Menge von Luft; die porösen und leichten Holzarten mehr als die dichten, harten und schweren Hölzer. Dieser grössere oder geringere Luftgehalt ist die Ursache, warum das Holz auf Wasser schwimmt; denn an und für sich ist die Holzmasse, auch bei den leichtesten Hölzern, specifisch schwerer als Wasser. Deshalb sinken alle Hölzer oder auch Sägespäne im Wasser unter, wenn dasselbe sie vollständig durchdringt und alle Luft aus ihnen verdrängt ist.

haben wir schon früher Kenntniss erhalten (S. 8), ebenso ist uns bereits die elementare Zusammensetzung der organischen oder verbrennlichen Masse des Holzes bekannt (S. 48), es bleibt also nur noch eine kurze Betrachtung der einzelnen organischen Bestandtheile und der Mineralstoffe des Holzes übrig.

Die organischen Bestandtheile des Holzes.

Die organischen Bestandtheile des Holzes theilen sich in solche, welche die eigentliche feste Holzmasse bilden und in solche, welche als Reste des früheren Holzsaftes zu betrachten sind.

Im lufttrockenen Zustande enthält das Holz durchschnittlich

84.0 % organische Stoffe,
0.6—1.0 % Mineralstoffe und
15.0 % Wasser.

Weitaus der grösste Theil (95—96 %) des bei 120° getrockneten Holzes besteht aus organischen Stoffen, welche der festen Holzmasse angehören, nur wenige organische Verbindungen (4—5 %) sind als Reste des Holzsaftes zu betrachten.

In den Nadelhölzern wird die feste Holzmasse aus verholzten Zellen, in den Laubhölzern aus verholzten Zellen und Gefässen gebildet, die aus Cellulose und jenen organischen Stoffen bestehen, welche während der Verholzung theils durch chemische Veränderung der Cellulose gebildet wurden (Lignin), theils aus dem Zellsafte eingewandert sind und in den Membranen der Zellen und Gefässe als inkrustirende oder verholzende Substanzen abgelagert wurden.

Die meisten Chemiker und Physiologen halten die Grundsubstanz der festen Holzmasse, d. h. das von den Saftbestandtheilen gereinigte Holz für ein Gemenge von Cellulose, Lignin und anderen noch nicht näher gekannten organischen Körpern.

Harte Hölzer enthalten bei 120° getrocknet durchschnittlich

50—54 % Lignin (holzbildende Substanz) und
46—41 % Cellulose,

weiche Hölzer

41—46 % Lignin und
54—50 % Cellulose.

In Summa beträgt somit der Cellulose- und Ligningehalt völlig trockener Hölzer etwa 95—96 %; die noch fehlenden 4—5 % kommen auf Rechnung der organischen und mineralischen Saftbestandtheile.

Es fehlt aber auch nicht an Chemikern, welche das von fremden Beimengungen (Saftbestandtheilen) gereinigte Holz als eine chemische Verbindung betrachten,

namentlich ist es J. Erdmann,[1]) der auf Grund seiner Untersuchungen mit Tannenholz die Ansicht vertritt, dass Holz, welches durch Auskochen mit ganz verdünnter Essigsäure, dann durch Behandeln mit heissem Wasser, mit Alkohol und Aether gereinigt wurde, ein Glucosid sei, das er „Glycolignose" nennt und dem er die Formel $C_{30}H_{46}O_{21}$ gibt. In 100 Theilen Glycolignose (gereinigtem Tannenholz) fand er

Kohlenstoff	48.01
Wasserstoff	6.47
Sauerstoff	45.28.

Kocht man Glycolignose oder gereinigtes Holz mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. Salzsäure von 1.12 spec. Gewicht und 2 Vol. Wasser) eine Viertelstunde lang unter Ersatz des verdunsteten Wassers, so spaltet sich die Glycolignose nach folgender Formelgleichung in Traubenzucker, der in die Lösung übergeht und in eine neue von ihm Lignose genannte Verbindung, die im Rückstand bleibt:

$$\underset{\text{Glycolignose}}{C_{30}H_{46}O_{21}} + 2\,H_2O = 2\,\underset{\text{Traubenzucker}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Lignose}}{C_{18}H_{26}O_{11}}.$$

Die Lignose wird in einem Filter zuerst mit Wasser, hierauf mit verdünnter warmer Ammoniakflüssigkeit, wieder mit Wasser und schliesslich mit Alkohol ausgewaschen und bei 110° getrocknet.

Die Formel für Lignose ist $C_{18}H_{26}O_{11}$; sie besteht im Mittel aus:

Kohlenstoff . . .	51.77 %
Wasserstoff . . .	6.53 „
Sauerstoff . . .	41.70 „
	100.00 %

Erdmann fand bei Nadelholz (Tannenholz) durchschnittlich 60—65 % Lignose, Dr. Bente in Göttingen, der diese Untersuchungen mit Tannen- und Pappelholz wiederholte, erhielt dagegen im Durchschnitt 70 % Rückstand und 25 % Traubenzucker.[2])

Die Lignose betrachtet Erdmann als eine Celluloseverbindung, welche sich bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure (oder nach der Schulze'schen Methode) abermals spaltet und Cellulose hinterlässt, die in Kupferoxyd-Ammoniak sich löst.

Wird Lignose mit Kalihydrat geschmolzen (2 Theile Kalihydrat in wenig Wasser gelöst und 1 Theil Lignose), so erhält man Brenzcatechin (eine Verbindung, die der Klasse der aromatischen Körper angehört), Bernsteinsäure und Oxalsäure.

Auf diese Beobachtung hin hält Erdmann die Spaltung der Lignose durch Salpetersäure einfach als einen Oxydationsvorgang, wobei sich Cellulose und Brenzcatechin bilden, nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Lignose}}{C_{18}H_{26}O_{11}} + O = 2\,\underset{\text{Cellulose}}{C_6H_{10}O_5} + \underset{\text{Brenz-catechin}}{C_6H_6O_2}.$$

Ob aber die Glycolignose eine constante chemische Verbindung ist, wie Erdmann annimmt, ist zweifelhaft; denn wäre sie dies, so müsste bei gleicher Behandlung des gereinigten Holzes immer eine bestimmte, unveränderliche Menge

[1]) Annalen d. Chem. u. Pharm., Bd. 138, S. 1; Suppl. 5, S. 223.

[2]) Landw. Versuchs-Stationen 1876, 19. Bd., S. 164.

von Traubenzucker und Lignose erhalten werden, was aber nach den Untersuchungen von Benter nicht der Fall ist.

Th. Thomsen[1]) in Kopenhagen fand in jüngster Zeit bei seinen Untersuchungen über die Zusammensetzung des Holzes, dass kalte, verdünnte Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur aus dem gereinigten Holze der verschiedenen Laubhölzer wechselnde, aber bedeutende Mengen (8—26 %) einer mit der Cellulose isomeren Substanz auszieht, die in ihrem Verhalten viel Aehnlichkeit mit den unlöslichen Gummiarten hat, und die er deshalb Holzgummi nannte. Thomsen schliesst aus seinen Versuchen, dass das Holzgummi ein Bestandtheil der inkrustirenden Substanz ist, und dass letztere kein homogener Körper von konstanter Zusammensetzung sein kann.

Fast in reinem Zustande lässt sich das Holzgummi auf folgende Weise darstellen und im Holze quantitativ bestimmen:

20 g fein geraspeltes Holz (am besten junges Birkenholz) oder Sägespäne desselben werden mit Ammoniakwasser bei gewöhnlicher Temperatur ausgelaugt, am folgenden Tage mit Wasser verdünnt, filtrirt und mit Wasser so lange ausgewaschen, bis einige Hundert ccm des Filtrats mit einem Tropfen fünfprocentiger Schwefelsäure versetzt, saure Reaction annimmt. Die ausgewaschene Masse wird feucht aus dem Filter genommen, in einem Kolben mit 350 ccm Natronlauge vom spec. Gewicht 1.10 übergossen, gegen Luft geschützt 24 Stunden hingesetzt, darauf mit Wasser verdünnt und filtrirt. Das hellgelbe Filtrat oder eine abgemessene Quantität desselben wird mit dem gleichen Volum Alkohol gefällt, wodurch sich sehr schnell ein weisser Niederschlag absetzt.

Die klare Flüssigkeit wird abgegossen, der Niederschlag mit 66procentigem Alkohol gewaschen, bis einige Hundert ccm des Filtrats von einem Tropfen 5procentiger Schwefelsäure neutralisirt werden. Der Niederschlag, welcher sich leicht vom Filter abspülen lässt, wird wieder mit 66procentigem Alkohol angerührt, mehrmals mit 90procentigem Alkohol, dann mit 97procentigem Alkohol und zuletzt mit wasserfreiem Aether decantirt. Nachdem der Aether abgegossen ist, wird der Bodensatz an der Luft oder bei 100° getrocknet und gewogen. Er bildet eine weisse poröse Masse, die sich leicht zu einem feinen Pulver zerreiben lässt.

Nach dem Einäschern hinterlässt dieses Produkt noch 3—3.5% Asche oder Mineralstoffe (Kalk- und Natronsalze), die sich aber grösstentheils entfernen lassen, wenn man das noch feuchte Holzgummi auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure und dann mit 62procentigem Alkohol auswäscht, bis die Chlorreaktion verschwunden ist.[2])

In kaltem Wasser und in Alkohol ist das Holzgummi unlöslich; mit einer genügenden Menge Wasser gekocht, erhält man eine klare Lösung

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie, Neue Folge, 19. Bd. (1879), S. 146.

[2]) Ausserdem kann das Holzgummi mit geringen Mengen Amylum verunreinigt sein, das im Holze enthalten ist, sich in Natronlauge löst und (im veränderten Zustande) mit Alkohol ausgefällt wird.

von saurer Reaktion, die beim Erkalten stark opalisirt, mit Natronlauge sich aber wieder klärt.

Ammoniak, Kalkwasser, Barytwasser und verdünnte Säuren scheinen das Holzgummi in der Kälte nicht anzugreifen; verdünnte Natronlauge löst es schon bei gewöhnlicher Temperatur; wird diese Lösung mit einer verdünnten Säure (Schwefelsäure) übersättigt oder mit überschüssigem Alkohol vermischt, so scheidet sich das Holzgummi wieder aus.

Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure löst es sich, wird aber dann mit Alkohol nicht mehr gefällt und reducirt eine alkalische Kupferlösung.

Nach Abzug der Asche enthält es bei 100° getrocknet:

Kohlenstoff	44.47
Wasserstoff	5.91
Sauerstoff	49.62

Das Holzgummi steht demnach in seiner Zusammensetzung der Cellulose sehr nahe und hat wahrscheinlich auch die Formel $C_6H_{10}O_5$. Es kann somit nicht die Ursache des grösseren Kohlenstoffgehaltes des Holzes sein.

Gehalt verschiedener Laubhölzer an Holzgummi. Thomsen hat verschiedene im Winter gefällte Hölzer auf ihren Gehalt an Holzgummi untersucht und gefunden, dass in 100 Theilen des bei 100° getrockneten Holzes enthalten sind:

Holzarten	Von der Peripherie (Splintholz) %	Aus der Mitte (Kernholz) %
Birke, alt	13.9	19.7
Birke, jung	24.9	26.4
Buche (100jähr.) . . .	8.2	15.9
Buche, jung	11.9	11.3
Buche, jung	13.8	15.9
Esche	9.7	10.7
Ulme	8.9	12.0
Eiche	14.4	10.7
Kirschbaum	19.3	15.4

Bei der Fichte betrug das Holzgummi weniger als 0.8 %, und eine amerikanische Tanne gab weniger als 0.5 %. Diese Niederschläge hinterliessen zudem beim Verbrennen ungefähr die Hälfte ihres Gewichtes als Asche. Es scheint demnach in den Nadelhölzern das Holzgummi zu fehlen oder nur in sehr kleiner Menge aufzutreten. Junges Laubholz ist reicher daran als altes; ferner enthalten die dem Kern des Stammes zunächst liegenden Theile mehr als die äusseren Theile.

Verunreinigung des Holzes durch Saftbestandtheile. Wie schon erwähnt, finden sich im Holz neben Cellulose und inkrustirenden Stoffen (Lignin etc.) in geringer Menge noch andere organische Verbindungen, die theils Reste des ehemaligen Holzsaftes sind, theils aus dem Zellsafte in die Wandungen der Holzzellen einwanderten und in den Zellmembranen ein- oder aufgelagert vorkommen.

So finden sich in allen Hölzern geringe Mengen stickstoffhaltiger Eiweissstoffe; in den meisten trifft man ferner mehr oder weniger Gerbstoff, besonders im Eichen-, Erlen-, Kastanien-, Lärchenholz u. a.; für die Nadelhölzer ist ein grösserer Harzgehalt charakteristisch, und in dem im Winter gefällten Holze kann man leicht in den Markstrahlen und in den Parenchymzellen des jüngeren Holzes (Splintholzes) nicht unbedeutende Mengen von Stärkemehl nachweisen. Auch organische Säuren, Zucker und Gummi fehlen in keinem Holze gänzlich. In den Zellwandungen der meisten Hölzer, insbesondere der Farbhölzer, finden sich endlich mehr oder weniger Farbstoffe eingelagert. Näheres darüber später bei der speciellen Betrachtung dieser Verbindungen.

Reinigung des Holzes von seinen Nebenbestandtheilen. Diese fremden Beimengungen, welche im Holze neben Cellulose und Lignin vorkommen, lassen sich durch Behandeln desselben mit schwachen Lösungsmitteln (Wasser, verdünnte Säuren, Alkohol und Aether) entfernen.[1]) Wenn man geraspeltes oder geschliffenes Holz längere Zeit mit ganz verdünnter Essigsäure auskocht, dann mit Wasser behandelt, hierauf der Reihe nach mit Alkohol und Aether auszieht, mit Wasser auswäscht, dann 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniakwasser stehen lässt, filtrirt und zuletzt wieder mit Wasser auswäscht, so ist der grösste Theil der fremden Beimengungen entfernt. Wird dann die gereinigte Holzmasse 24 Stunden lang mit kalter verdünnter Natronlauge von 1.10 spec. Gewicht in einem verschlossenen Kolben bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, so löst sich das Holzgummi auf, das sich aus der mit Wasser verdünnten und filtrirten braunen Lösung als Niederschlag abscheidet, wenn man sie mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt oder mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt.

Wird nach der Behandlung mit verdünnter Natronlauge und Auswaschen mit Wasser die zurückbleibende Holzmasse 12—14 Tage lang bei einer Temperatur von 15° mit der Schulze'schen Flüssigkeit (chlorsaurem Kali und Salpetersäure) behandelt, so löst sich der letzte Theil der inkrustirenden Substanz (das Lignin) und die Intercellularsubstanz durch Oxydation auf und das Holzgewebe zerfällt in einzelne Zellen, die aus

[1]) Starke Säuren und Alkalien darf man zur Entfernung der fremden Beimengungen nicht anwenden, weil diese die zurückbleibenden unlöslichen Stoffe verändern.

reiner Cellulose bestehen. Nach sorgfältigem Auswaschen mit ammoniakalischem Wasser und zuletzt mit reinem Wasser wird die Cellulose bei 100° getrocknet und gewogen. Ungefähr die Hälfte des gereinigten Holzes besteht aus Cellulose.

Die unverbrennlichen oder mineralischen Bestandtheile des Holzes.

Alle Zellhäute, so jung oder alt sie sein mögen, enthalten neben der organischen Grundsubstanz noch eine geringe Menge unverbrennlicher Stoffe, die nach dem Verbrennen als Asche zurückbleiben. Werden mikroskopische Pflanzenquerschnitte z. B. von Baumrinden auf einer dünnen Glasplatte, die man auf Platinblech legt, vorsichtig geglüht, so bleibt ein Aschenskelet zurück, das häufig noch dieselbe Form zeigt, welche die ursprünglichen Zellen hatten. Es kann daraus geschlossen werden, dass die feuerfesten mineralischen Bestandtheile die Substanz der Zellhäute gleichmässig durchdringen und zwischen die Molecüle der inkrustirenden Substanz eingelagert und sehr innig und fest mit ihnen verbunden sind. Die Zellwände aus den inneren Theilen des Pflanzenkörpers hinterlassen eine Asche, die als Hauptbestandtheil kohlensauren Kalk enthält, während die Asche der Epidermiszellen an der Oberfläche der Pflanzen vorzugsweise aus Kieselsäure besteht. Solche stark verkieselte Membranen besitzen meist grosse Härte und Festigkeit, wie z. B. die spröde Spitze der Haare von Brennesseln, die Oberhaut des spanischen Rohres, die Oberhaut der Blätter vieler Gräser, der Schachtelhalme, der Stroharten; die Membranen der Diatomeen (gewisser Algen) u. s. w.

Auch in allen Hölzern finden sich Mineralstoffe oder anorganische Salze, welche nach dem Verbrennen als Asche zurückbleiben.

Gewisse Mineralstoffe, namentlich Kalk, bisweilen auch Kieselsäure, sind zwischen die Molecüle der Holzmembranen eingelagert und durchdringen dieselben vollständig. Diese bilden wesentliche und integrirende Bestandtheile der verholzten Zellwände, während die übrigen Aschenbestandtheile nur Reste des ehemaligen Holzsaftes sind.

Man findet in der Asche aller Hölzer folgende Mineralstoffe, die aus dem Boden aufgenommen wurden:

Basische Körper:	Säuren:
Kali (K_2O),	Kohlensäure (CO_2),
Natron (Na_2O),	Schwefelsäure (SO_3),
Kalkerde (CaO),	Phosphorsäure (P_2O_5),
Magnesia oder Bittererde (MgO),	Kieselsäure (SiO_2) und
Eisenoxyd (Fe_2O_3),	Chlor (Cl).
Manganoxydoxydul (Mn_3O_4),	
häufig auch etwas Thonerde (Al_2O_3).	

Diese Säuren und basischen Körper treten in den Holzaschen nicht für sich auf, sondern sind mit einander zu Salzen verbunden; nur die Kieselsäure findet sich zum grössten Theile frei, d. h. im unverbundenen Zustande. Ein Theil dieser Salze ist in Wasser, ein anderer Theil in Salzsäure löslich, und wieder andere Aschenbestandtheile lösen sich weder in Wasser noch in Säuren auf.

Im Wasser löslich sind: die Kali-, Natronsalze und Chlorverbindungen (Chlormetalle).

In Salzsäure sind löslich: die Kalk- und Magnesiasalze, dann Eisen- und Manganoxyd.

In Säuren unlöslich ist: die freie Kieselsäure und unverbrannte Kohle.

Alle Holzaschen reagiren wegen ihres Gehaltes an kohlensaurem Kalium (Kaliumcarbonat) mehr oder weniger alkalisch; [1]) mit Säuren befeuchtet, brausen sie stark auf, weil sie reich an kohlensauren Salzen sind. Den Hauptbestandtheil der Holzaschen bildet kohlensaurer Kalk (Calciumcarbonat).

Stets ist aber das Holz der aschenärmste Theil des Baumes; die Menge der Asche wechselt jedoch bei den verschiedenen Holzarten und schwankt in den vollkommen trockenen Stammhölzern je nach Alter zwischen 0.20—0.70 %. Im Allgemeinen enthalten Nadelhölzer weniger Asche als Laubhölzer. Ein und dasselbe Holz, auf verschiedenem Standorte gewachsen, gibt wechselnde Mengen von Asche. Am geringsten ist der Aschengehalt im alten Stammholz, grösser in jungen Stämmen, noch grösser in den Rinden und Zweigen.

Näheres über die Menge und Vertheilung der einzelnen Mineralstoffe in den verschiedenen Theilen der Waldbäume werden wir im letzten Abschnitt bei der Besprechung der Mineral- oder Aschenbestandtheile der Pflanzen kennen lernen.

c. Korkstoff (Suberin) und Kork.

Kork bildet bekanntlich einen wesentlichen Bestandtheil der Rinde unserer Bäume, deren äusseres Ansehen und innere Beschaffenheit vorzugsweise von ihm abhängig ist. Beträchtliche Korkbildung findet beim Massholder (Acer campestre), bei der Korkulme (Ulmus suberosa) und bei der südeuropäischen Korkeiche (Qu. Suber) statt, die den Bouteillen- oder Flaschenkork des Handels liefert. Die meisten unserer Waldbäume bilden schon im ersten Jahre Kork, worauf die Oberhaut abstirbt und ihre grüne Farbe verliert.

---

[1]) Kaliumcarbonat ist der werthvollste Bestandtheil der Holzasche; es gründet sich darauf die Anwendung derselben zur Pottaschenfabrikation und zur Bereitung der Waschlauge. Steinkohlen-, Braunkohlen-, Torfasche enthalten keine Kalisalze und sind deshalb zu genannten Zwecken unbrauchbar. Die Verwendung der Holzasche als Düngemittel gründet sich auf ihren Gehalt an Kalisalzen, phosphorsauren Salzen und Kalksalzen.

Bei der Weisstanne, Birke, Buche, Hainbuche dehnt sich das Korkgewebe mit dem Wachsthume des Baumes aus, weshalb die Rinde derselben glatt bleibt; beim Massholder, bei der Korkulme, Korkeiche etc. bekommt er leicht Risse, womit die Borkenbildung zusammenhängt.

Korkgewebe findet sich aber nicht nur in der Rinde des Stammes und der Aeste, sondern auch an den Wurzeln der Holzpflanzen und der perennirenden Gewächse, an der Schale der Kartoffeln (Kartoffelschorf) u. s. w. Wird bei Birnen, Pflaumen und anderen saftigen Organen höherer Pflanzen die Epidermis verletzt, so schliesst sich die Wunde gewöhnlich mit Korkgewebe.

Dasselbe zeichnet sich durch seine Widerstandsfähigkeit gegen die verschiedensten äusseren Einwirkungen aus, es ist dehnsam elastisch, für Luft (Gase) und Wasser schwer durchdringbar und vollkommen frei von Intercellularräumen. Die Zellen desselben haben meistens eine flache fast tafelförmige Gestalt und sind bei ihrer vollkommenen Ausbildung mit Luft erfüllt.[1])

Zusammensetzung der Korkzellmembranen.

Flaschenkork ist kohlenstoff- und wasserstoffreicher als das Holz, und auch mit stickstoffhaltigen Eiweissstoffen stärker verunreinigt als dieses. Aus den vorliegenden Analysen geht hervor, dass er — nach Abzug der Asche — durchschnittlich enthält

66.8	Kohlenstoff,
8.5	Wasserstoff,
22.8	Sauerstoff,
1.9	Stickstoff,
100.0	

v. Höhnel hat jüngst durch mikrochemische Prüfung dünner Querschnitte sehr verschiedener Korke nachgewiesen, dass die Wandung jeder Korkzelle aus 5 Lamellen zusammengesetzt ist, einer mittleren, die aus mehr oder minder stark verholzter Cellulose besteht (Mittellamelle), zwei sich an diese anschliessende mehr oder weniger stark verkorkte Lamellen (Suberin-Lamelle) und endlich zwei, manchmal aus reiner Cellulose, meist aus verholzter Cellulose bestehende Lamellen (Cellulose-Lamelle).[2]) Die Grundsubstanz jeder Lamelle besteht aus Cellulose; in den meisten Korken sind aber die vorhandenen Lamellen mehr oder minder stark verholzt oder verkorkt. Auf der Stärke dieser Verholzung oder Verkorkung, sowie der Dicke der einzelnen Lamellen beruhen die Unterschiede zwischen den verschiedenen Korken.

Die verkorkten Suberinlamellen bestehen aus Cellulose, gemengt mit mehr oder weniger Suberin (Korkstoff), einer Substanz, die bei der Verkorkung der Zellen höchst wahrscheinlich durch chemische Umwandlung aus Cellulose entsteht, ähnlich wie bei der Verholzung das Lignin durch chemische Metamorphose aus Cellulose hervorgeht.

---

[1]) In den Zellen des Bouteillenkorkes findet sich ein Stoff, der in Form kleiner nadelförmiger Krystalle an den Korkzellwänden angeklebt vorkommt und mit dem Namen Cerin bezeichnet wird. Er ist in Wasser unlöslich, in siedendem Alkohol aber leicht löslich.

[2]) Sitzungsberichte der k. k. Akademie der Wissenschaften, 76. Bd., I. Abthlg. (1877), S. 507.

Abgesehen von den Aschenbestandtheilen betheiligen sich somit an dem Aufbau der Korkzellwände vorzugsweise Cellulose und Korksubstanz (Suberin), dann aber auch Holzstoff (Lignin), da Mittellamelle und Cellulosclamelle in der Regel mehr oder weniger verholzt sind.

Der für jede Korkzellwand und für das Korkgewebe so charakteristische Stoff, das Suberin oder die Korksubstanz, ist ein stickstofffreier Körper, der nach Höhnel's Berechnungen mindestens 73—74% Kohlenstoff, 10% Wasserstoff und 16% Sauerstoff enthält[1]) und in seinem physikalischen Verhalten in der Mitte zwischen Cellulose und Pflanzenwachs steht. In Alkohol, Aether und heissem Wasser ist er unlöslich, in kochender concentrirter Kalilauge löst er sich, ähnlich wie Wachs, leicht auf. Sehr charakteristisch für den Korkstoff ist, dass er sich beim Behandeln mit Salpetersäure oder mit der Schulze'schen Flüssigkeit durch Oxydation in eine wachs- oder harzähnliche Masse, in Cerinsäure, umwandelt, welche in heissem Alkohol, in Aether, Benzol und Kalilauge leicht löslich ist.[2]) Durch längeres Kochen von Kork mit Salpetersäure entstehen Korksäure oder Suberinsäure ($C_8H_{14}O_4$) und Bernsteinsäure. Erstere bildet weisse Krystallkörner, die sich in kochendem Wasser, ebenso in Alkohol und Aether leicht lösen.

Die Cuticularsubstanz der Epidermis an der Oberfläche aller Stengel und Blätter verhält sich chemisch analog den verkorkten Geweben, nur zeichnet sie sich durch einen grösseren Wachsgehalt aus.

Mikrochemische Kennzeichen für Korkstoff und verkorkte oder cuticularisirte Membranen.

Suberinhaltige, verkorkte oder cuticularisirte Zellwände lassen sich nach v. Höhnel durch folgende Reaktionen mit Sicherheit mikrochemisch erkennen und von verholzten Membranen unterscheiden:

1. Kalireaktion. Befeuchtet man den Querschnitt eines beliebigen Korkes mit concentrirter Kalilauge, so färbt er sich zunächst deutlich gelb; erwärmt man nun den Schnitt unter dem Deckglase mit Hilfe eines feinen Drahtnetzes, das man über eine möglichst kleine Flamme hält, langsam und ohne zu kochen, so wird er immer stärker gelb, zugleich quillt die ursprünglich glatte Korkmembran auf und mindestens eine Lamelle derselben nimmt eine körnige oder gestrichelte Beschaffenheit an. Erhitzt man den dünnen Schnitt unter Deckglas weiter und kocht ihn ganz kurze Zeit, so wird die Quellung noch stärker und es

---

[1]) Bei der Analyse der Korke findet man immer einen grösseren oder geringeren Stickstoffgehalt, der bei Flaschenkork durchschnittlich 1.9% beträgt. Dieser Stickstoff stammt wahrscheinlich von restirenden Eiweisstoffen, die in Korkzellen eingewandert sind und Bestandtheile des Korkes bilden.

[2]) Erwärmt man in einer Proberöhre möglichst zerkleinerten Kork mit Salpetersäure so lange, bis das starke Schäumen und die Entwickelung gelbrother Dämpfe (Untersalpetersäure) aufgehört haben, so bemerkt man auf der Flüssigkeit unter Schaummassen verborgen einen gelben öligen Körper schwimmen, der beim Erkalten zu einer weisslich-gelben, opaken zähen Masse erstarrt. Durch längeres Kochen mit überschüssigem Wasser von Salpetersäure befreit, stellt sie einen durchsichtigen, geruchlosen, honigähnlichen Körper dar, der in Aether, Benzol, Chloroform, heissem Alkohol und Kalilauge leicht löslich ist. Dieses Zersetzungsprodukt des Korkstoffs wurde von Döpping als Cerinsäure bezeichnet.

tritt in den meisten Fällen eine körnige oder gestrichelte, ockergelbe Masse theilweise aus der Membran heraus, die sich im Schnitte verbreitet.

Bei schwach verkorkten Membranen ist die körnige Masse oft sehr gering und bleibt meist an Ort und Stelle liegen.

2. Cerisinsäure-Reaktion. Behandelt man den Querschnitt eines verkorkten oder cuticularisirten Gewebes mit dem schon mehrfach erwähnten Schulze'schen Gemische, so werden die verkorkten Theile dunkel gefärbt und treten scharf hervor, während die nicht verkorkten Partien immer durchsichtiger werden, stark verholzte nur langsam. Erwärmt man unter Deckglas weiter, so tritt bald eine stürmische Gasentwicklung ein, und es bleiben zuletzt vom ganzen Schnitte nur die verkorkten (oder cuticularisirten) Membranen übrig. Sie erscheinen nicht im geringsten gequollen, scharf begrenzt und dunkel contourirt. Allmählich werden sie wellig, krümmen sich mannigfach und knittern zusammen. Wäscht man in diesem Zustande das Schulze'sche Gemisch aus und setzt Alkohol und dann Aether hinzu, so werden sie ganz durchsichtig. Treibt man aber das Erhitzen weiter, wenn nothwendig unter Ersatz des Reagens, so quellen die zusammengebogenen Membranen plötzlich an und schmelzen zu einem einzigen Ballen zusammen, der anfänglich blasig und körnig, allmählich homogener wird und zuletzt eine regelmässige Kugel darstellt (Cerinsäure). Diese ist in heissem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und in verdünnter Kalilauge löslich.

Diese hier nur ganz allgemein beschriebene Reaktion ist für verkorkte Gewebe ausserordentlich charakteristisch. Man kann damit minimale Mengen von Suberin in Zellwänden entdecken.

Um schwache Verkorkungen zu erkennen, versetzt man den Querschnitt mit Schulze'schem Gemische in der Kälte, aber nur für ganz kurze Zeit, wäscht es ab und gibt Kalilauge hinzu. Das erstere lässt die schwach verkorkte Membran etwas schärfer hervortreten, während die Kalilauge die suberinhaltige Membran gelb färbt und zugleich obige eigenthümliche Körnelung erscheinen lässt; tritt diese nicht sofort ein, so hilft gewöhnlich ein sehr schwaches Erwärmen.

3. Chromsäure-Reaktion. Reine ziemlich concentrirte Chromsäure lässt verkorkte oder cuticularisirte Membranen ebenfalls scharf und dunkel hervortreten, während alle übrigen erst immer durchsichtiger werden, um dann völlig zu verschwinden.

Die verkorkte Membran wird von der Chromsäure auch im concentrirten Zustande nur sehr schwer gelöst, so dass sie von jedem beliebigen Schnitte das zuletzt gelöste darstellt. Stark verholzte Membranen lösen sich in Chromsäure früher als aus reiner Cellulose bestehende.

Diese Reaktionen sind für Korkstoff oder Suberin so charakteristisch, dass man ihn dadurch von Holzstoff und Cellulose leicht unterscheiden und in jedem einzelnen Falle mit Sicherheit feststellen kann, ob eine Zellmembran verkorkt oder verholzt ist.

2. Stärke, Stärkemehl oder Amylum.

(ἄμυλον, d. i. ohne Mühle bereitetes Mehl.)

Es wurde schon bei der Cellulose hervorgehoben, dass Stärkemehl als das hauptsächlichste Material betrachtet werden kann, aus welchem bei der Neubildung von Zellen unter Vermittelung des Protoplasma die Substanz

der Zellwände hervorgeht. Indirekt ist es daher auch bei der Holzerzeugung betheiligt, und die Grösse des jährlichen Holzzuwachses muss deshalb in einer bestimmten Beziehung zur Produktion von Stärkemehl stehen. Es ist für uns von grosser Bedeutung, dieses holzbildende Material möglichst genau kennen zu lernen.

Nicht leicht gibt es zwei organische Verbindungen, die in ihrem Verhalten einander so ähnlich sind, als Cellulose und Stärkemehl, was jedenfalls mit der nahen genetischen Beziehung der beiden in engem Zusammenhang steht. In ihrer Zusammensetzung stimmen sie so sehr überein, dass die Stärke auch die Formel $C_6H_{10}O_5$ erhalten hat.

Diese Formel stimmt aber mit den Resultaten der vorhandenen Stärkeanalysen nicht vollkommen überein, weshalb W. Nägeli vorgeschlagen hat, dem Stärkemehl die Formel $6\ C_6H_{10}O_5 + H_2O$ oder $C_{36}H_{62}O_{31}$ zu geben, die in der That den Stärkeanalysen und dem chemischen Verhalten der Stärke besser entspricht.

Vorkommen und Vertheilung der Stärke in den Pflanzen.

Nächst Cellulose ist Stärke der verbreitetste Pflanzenstoff; sie findet sich in allen grünen Pflanzen und Pflanzentheilen innerhalb des Zellsaftes in Form mikroskopisch kleiner Körnchen von bestimmter Gestalt und Grösse.

Vertheilung des Stärkemehls in den Waldbäumen.

Eine höchst bedeutungsvolle Thatsache ist, dass in der Chlorophyllsubstanz aller grünen Blätter, wenn sie eine Zeit lang dem Sonnenlichte ausgesetzt waren, Stärkekörnchen eingeschlossen sind, die mikroskopisch leicht nachgewiesen werden können. Die Quantität des Stärkemehls ist aber in den Blättern verhältnissmässig gering; kurz vor dem Blattabfall im Herbst zur Zeit der Entfärbung der Blätter wandert sogar sämmtliche vorhandene Stärke durch die Blattstiele in die Zweige, in den Holzstamm und in die Rinde, um dort als sog. Reservenahrung abgelagert zu werden. In den abgefallenen Blättern und Nadeln fehlt deshalb Stärke vollständig, höchstens kann sie in den Schliesszellen der Spaltöffnungen nachgewiesen werden.

Aber nicht nur in den chlorophyllhaltigen Zellen der Blätter, sondern auch in den chlorophyllfreien Zellen der Wurzeln, insbesondere der Wurzelspitzen, dann in den inneren Rindenschichten, in den Parenchymzellen des Splintholzes, in den Markstrahlen, endlich in den Aesten, Zweigen und Knospen aller Bäume findet sich im Spätherbst und Winter viel Stärkemehl abgelagert.[1]) Im Frühling bei eintretender warmer Witterung verschwindet

[1]) Die Borke der Rinde ist frei von Stärkemehl. Deshalb frisst das Wild im Nothfall nur die frische junge, zugleich eiweissreiche Rinde und verschmäht die Borke, die ihm

die Stärke mit der erwachenden Vegetation aus diesen Organen allmählich wieder, indem sie den aufbrechenden Knospen der Bäume und Sträucher zugeführt wird, um bei der Ausbildung der ersten Blätter und jungen Triebe das Material zur Erzeugung der Zellmembranen zu liefern.[1]) Das in den Wurzeln aufgespeicherte Stärkemehl wird zum Wachsthum der Membranen der sich neubildenden Wurzelfaserzellen verwendet.

Viel Stärkemehl findet sich endlich auch in den Samen mancher Bäume (Eicheln, Kastanien).

Weit mehr Stärkemehl als in unseren einheimischen Bäumen findet sich im Marke vieler Palmen und Cycadeen, besonders in der in Indien einheimischen Sagopalme. Aus diesen Bäumen wird das Stärkemehl im Grossen abgeschieden und in Form verschieden grosser und verschieden gefärbter Körner als „Sago" in den Handel gebracht.

Stärkegehalt landwirthschaftlicher Nutzpflanzen.

Ein grosser Vorrath an Stärke findet sich in allen jenen Organen unserer einheimischen Gewächse aufgespeichert, aus welchen später neue Pflanzen hervorgehen. Stärkemehlreich sind deshalb die Kartoffeln, die Zwiebeln, die unterirdischen Wurzelstöcke (Spargeln), dann die fleischigen Wurzeln (Rüben, Rettige), die Samen der Gräser: Weizen-, Roggen-, Gerste- und Haferkörner, die Samen von Buchweizen, Mais, dann die Hülsenfrüchte: Bohnen, Erbsen, Linsen. Auch Reis und die knolligen Wurzelstöcke tropischer und subtropischer Pflanzen enthalten viel Stärkemehl.

In diesen Fortpflanzungsorganen wird Amylum als Baustoff für die Bildung der neuen Zellhäute verwendet; es ist verschwunden, sobald die Keimungsperiode vorüber ist und das junge Pflänzchen sich so weit entwickelt hat, dass es befähigt ist, durch die Blätter und Wurzeln sich selbst zu ernähren.

Aus folgender Zusammenstellung kann der mittlere Stärkegehalt der wichtigsten stärkemehlhaltigen Stoffe ersehen werden.

Es enthalten durchschnittlich Stärkemehl:

	%
Weizenkörner	64
Roggenkörner[2])	60

keine Nahrung gewährt. Die frische Eichenrinde ist im Winter und Herbst besonders stärkemehlreich.

[1]) Die Trockensubstanz des Holzes junger entrindeter Zweige von Rhus elegans enthielt im Winter 17.31 % Stärkemehl, im Frühjahr nach der Entwickelung der Knospen fanden sich nur noch 1.57 % (Desbarres, Centralbl. f. Agr.-Chem. 1879, S. 946).

[2]) Die Mehlsorten sind, da sie vorzugsweise aus den inneren stärkemehlreicheren Theilen des Kornes bestehen, viel reicher an Stärkemehl (oft um 10—15 %), als die ent-

	%
Gerstenkörner	58
Haferkörner	47
Mais	65
Linsen	55
Erbsen	58
Bohnen	55
Hirse	64
Reis	76
Kartoffeln[1])	15—29
Edle Kastanien	27
Rosskastanien, ungeschält	28
„ geschält	34
Eicheln	35
Eichelkerne ohne Hülle:	
Qu. pedunc.	64.5
Qu. Cerris (bei 100 ° getrocknet[2])	58.5
Zwiebeln der Kaiserkrone	23
Schwarzbrod	44
Weissbrod (Semmeln)	60

Die jungen grünen Futterpflanzen, das frische junge Baumlaub, die jungen Triebe und das grüne Gemüse verdanken ihren Nährwerth nicht nur ihrem Gehalte an Eiweissstoffen und verdaulicher Cellulose, sondern auch dem Stärkemehl, welches in den jungen Zellen dieser Pflanzen enthalten ist.

Bis jetzt kennt man keine Culturpflanze, die auf einer gegebenen Bodenfläche soviel Stärke erzeugt, als die Kartoffel.[3]) Sie producirt auf gleicher Bodenfläche durchschnittlich dreimal mehr als ein Weizenfeld.

---

sprechenden Körner. Der Stärkegehalt der letzteren wechselt sehr nach Boden- und Witterungsverhältnissen

[1]) Gute Kartoffeln sollen mindestens 21 % Stärkemehl enthalten. Je reicher eine Kartoffel an Stärkemehl ist, desto ärmer ist sie gewöhnlich an Eiweissstoffen; je wässeriger sie ist, desto mehr tritt der Stärkegehalt zurück und desto grösser ist ihr Gehalt an Eiweissstoffen. Auf nassem Thonboden enthält dieselbe Kartoffelsorte weit weniger Stärkemehl, aber mehr Eiweissstoffe als auf einem ihrem guten Ausreifen günstigen Sand- oder lehmigen Sandboden. Der Stärkemehlgehalt schwankt aber nicht nur nach Bodenbeschaffenheit und Witterung, sondern auch nach Kartoffelsorte (Kartoffelvarietät). Rauhschalige Knollen sind im Allgemeinen stärkemehlreicher als glattschalige; in warmen Jahren bildet sich mehr Stärke, als in kalten Jahren.

[2]) Czubala, Centralbl. f. d. gesammte Forstwesen, 6. Jahrg. 1880, S. 56.

[3]) In Deutschland baut man die Kartoffel seit 1740. Sie stammt aus den Gebirgsgegenden von Mittelamerika, hauptsächlich aus Peru und Mexiko, und kam nach der Eroberung von Peru durch die Spanier nach Europa.

Deshalb ist die Kartoffelstärke wohlfeiler und wird in grösserer Menge gewonnen als Weizenstärke.

Fabrikmässige Gewinnung der Stärke. Stärke wird bekanntlich in grosser Menge zur Bereitung von Kleister verwendet, der als Klebmittel, zum Steifen der Wäsche, zum Appretiren von Leinwand- und Baumwollenzeug, zum Leimen von Papier, zum Verdicken von Farben und Beizen, in der Färberei und Zeugdruckerei vielfach benutzt wird. Weizenstärke klebt und steift besser als Kartoffelstärke; in Form eines feinen weissen Pulvers wird erstere auch als Schminke und Haarpuder gebraucht. In chemischen Fabriken dient Kartoffelstärke zur Bereitung von Dextrin und Stärkezucker. Wegen dieser vielfachen Verwendung wird Stärkemehl in Fabriken im Grossen aus gewissen Pflanzentheilen abgeschieden. In Deutschland verwendet man als Rohmaterial vorwiegend Kartoffeln und Weizen, in England Reis (Reisstärke), im südlichen Europa Mais (Maisstärke). Nicht selten werden auch Rosskastanien benutzt, deren Stärke aber durch Waschen mit alkalihaltigem Wasser von einem Bitterstoff befreit werden muss.[1])

Die Fabrikation der Kartoffelstärke geschieht auf rein mechanischem Wege dadurch, dass die Zellen der Kartoffeln durch Reibcylinder möglichst zerrieben und der Kartoffelbrei unter Zufluss von Wasser auf Sieben ausgewaschen wird. Die Stärkekörnchen gehen mit den Saftbestandtheilen (Eiweiss) als milchige Flüssigkeit durch das Sieb hindurch, während die Fragmente des Zellgewebes, die Pflanzenfasern, zurückbleiben. Aus dem Wasser setzt sich die Stärke bald ab, sie wird durch Waschen gereinigt, in Trockenkammern getrocknet und zwischen Walzen zerdrückt.

Nach einer neuen (Völker'schen) Methode werden die Kartoffeln in Scheiben zerschnitten und in grösseren Haufen einer Gährung unterworfen, wodurch die Zellwandungen gelockert werden, so dass sich die letzteren leicht auswaschen oder ausschlämmen lassen.

Die Weizenstärke wird nach der älteren Methode aus Weizenkörnern, nach neuerer Art aus Weizenmehl abgeschieden.

Die Weizenkörner werden in Wasser erweicht, bis sie sich leicht zwischen den Fingern zerdrücken lassen, dann zwischen Walzen zerdrückt und die Stärke aus dem erhaltenen Brei entweder durch Austreten in Tretfässern oder auch durch Schlämmen abgeschieden. Nach einer anderen Methode kann man auch den Brei, mit Wasser verdünnt, in Bottichen einige Zeit sich selbst überlassen, bis Gährung (zuerst alkoholische, dann milchsaure) eingetreten ist. Die hierbei entstandenen Säuren (Milchsäure und Essigsäure) lösen den Kleber, der einen

[1]) Die Stärkefabrikation und die damit verwandten Industriezweige (Dextrin-, Stärkesyrup- und Stärkezuckerfabrikation) sind sehr ausführlich behandelt in: Ladislaus v. Wagner, Handbuch der Stärkefabrikation. Weimar, 1876 bei Fr. Voigt; dann in Otto's Lehrbuch der landw. Gewerbe.

wesentlichen Bestandtheil der Weizenkörner bildet, auf, während die Stärke zurückbleibt.

Nach der neuen und rationellsten Methode wird Weizenmehl mit Wasser zu einem Teig angemacht, und dieser durch fortwährendes Kneten auf Sieben, unter beständigem Wasserzufluss, ausgewaschen. Die Stärke fliesst mit dem Wasser ab und setzt sich in der Ruhe zu Boden. Auf dem Siebe bleibt der Kleber zurück, der zur Herstellung von Nahrungsmitteln (kleberreichem Brode,[1]) mit Reisstärke versetzt zu sog. Potages) verwendet oder in neuerer Zeit auch unter dem Namen Lucin als Surrogat für Albumin in der Zeugdruckerei benutzt wird.

In Ost- und Westindien, Brasilien und Australien wird Stärkemehl in grosser Menge aus dem Marke verschiedener Palmen (Sagopalmen) abgeschieden. Die Bäume werden in Stücke zerschnitten, gespalten und aus dem Mark die Stärke wie bei der Kartoffel ausgeschlämmt und gereinigt. Im feuchten Zustande wird sie dann durch Siebe gerieben, um sie zu körnen, hierauf bei gelinder Wärme gedörrt oder geröstet und als „Sago" in den Handel gebracht. Ein Stamm liefert oft gegen 200 kg Sago. Durch das Rösten wird ein Theil des feuchten Stärkemehls in Kleister verwandelt, der die unveränderten Stärkekörnchen zusammenklebt. In siedendem Wasser quellen die Sagokörner gallertartig auf (Sagosuppe).

Ausser dem ächten ostindischen Sago kommt in Deutschland häufig ein aus Kartoffelstärkemehl nachgeahmter Sago (Kartoffelsago) vor, der beim Kochen kleisterartig zergeht. Unter dem Namen Arrow-root werden in der Medicin feine Stärkesorten benutzt, die in Westindien aus den knolligen Wurzelstöcken der dort einheimischen Maranta arundinacea und Maranta indica, in Ostindien und in Südamerika (Brasilien) aus den Wurzelstöcken anderer tropischer Pflanzen gewonnen werden.

Bestandtheile des Stärkemehls. Jedes Stärkekorn besteht aus Stärkesubstanz, Wasser und sehr kleinen Mengen mineralischer Stoffe (Asche). Der Wassergehalt ist in den verschiedenen Theilen des Stärkekorns nicht gleich, es wechseln darin wasserärmere und wasserreichere Schichten mit einander ab. Im lufttrocknen Zustande enthält die Stärke 15—18 % Wasser; getrocknet hinterlässt sie 0.20—0.60 % Asche oder mineralische Stoffe. Die Stärkesubstanz bildet aber keine einfache chemische Verbindung, sondern besteht mindestens aus zwei verschiedenen isomeren Kohlenhydraten, welche sich gegenseitig durchdringen.

Behandelt man Stärkemehl längere Zeit mit Fermenten, z. B. mit thierischem Speichel oder mit Malzauszug (Diastase) bei einer Temperatur von 45—55 ° C., oder lässt man verdünnte Säuren, am besten verdünnte (12procentige) Salzsäure,

[1]) Solches Kleberbrod wird in Paris, Mannheim etc. bereitet und von Diabetikern (Harnruhrkranken) als Nahrungsmittel gebraucht.

unter täglichem Umschütteln längere Zeit (2—3 Monate) einwirken (auf 1000 g Kartoffelstärke 6 l verdünnte Säure), so geht der grösste Theil der Stärke in Lösung über, während im Rückstand eine Masse bleibt, die ganz und gar noch die Form und Struktur des Stärkekorns besitzt, scheinbar also unverändert ist. Dass aber die Stärkekörnchen durch diese Behandlung wirklich verändert werden, lässt sich mittelst Jodlösung leicht nachweisen. Die unveränderten, mit Wasser befeuchteten Stärkekörnchen werden durch dieses Reagens bekanntlich blau gefärbt; nach 12- bis 20tägiger Einwirkung der Säure färbt sich aber nur die über den Körnern stehende Flüssigkeit auf Zusatz von Jod blau, während der Rückstand nicht mehr blau, sondern violett, später roth, schliesslich rothgelb oder gelb gefärbt wird. Durch noch längere Einwirkung der Säure wird die gelöste Stärke so verändert, dass sie sich auf Zusatz von Jod nicht mehr blau färbt, sondern nun Zucker und Körper der Dextringruppe enthält.

Der ungelöst bleibende Rückstand, welcher sich nach genügend langer Einwirkung durch Jod gelb oder röthlichgelb färbt, nimmt sofort blaue Färbung an, wenn man einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure zufliessen lässt. Es verhält sich demnach dieser Rückstand gegen Jod und Schwefelsäure gerade so wie die Cellulose. Auch gegen Kupferoyxd-Ammoniak verhalten sich beide gleich.

Aus diesem Verhalten folgt, dass den Hauptbestandtheil der Stärke ein in verdünnten Säuren oder Fermenten leicht löslicher, mit Jod sich bläuender Körper bildet, welchen man Granulose (lösliche Stärke) genannt hat; neben diesem ist in der Stärke noch ein nicht löslicher, sich mit Jod gelb färbender Körper enthalten, der sich wie Cellulose verhält und Stärke-Cellulose genannt wird. Jedes Stärkekorn enthält diese beiden Verbindungen, die aber nicht getrennt vorkommen, sondern sich gegenseitig durchdringen und durch die ganze Substanz des Stärkekorns vertheilt sind. W. Nägeli hat nachgewiesen, dass die Granulose innerhalb des Stärkekorns selbst wieder in verschiedenen Modificationen vorkommt, die sich mit Jod violett, roth und rothgelb färben und Uebergänge zwischen der sich blau färbenden Granulose und der sich gelb färbenden Stärke-Cellulose bilden.[1])

Nach Franz Schulze kann man die Granulose aus Stärkemehl durch eine gesättigte Kochsalzlösung, welche 1 % wasserfreie Salzsäure enthält, bei 60 ° C. in 2 bis 4 Tagen ausziehen und die Stärke-Cellulose isoliren (auf 1 Theil Stärke nimmt man 36 bis 40 Theile Flüssigkeit).

Eigenschaften der Stärke. Das Stärkemehl bildet im reinen Zustande ein weisses, geschmack- und geruchloses, zwischen den Fingern knirschendes Pulver, welches aus kleinen Körnchen besteht, deren Grösse und Form je nach der Pflanze, von welcher die Stärke abstammt, sehr verschieden ist.

---

[1]) Walter Nägeli, Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe. Leipzig, Engelmann, 1874.

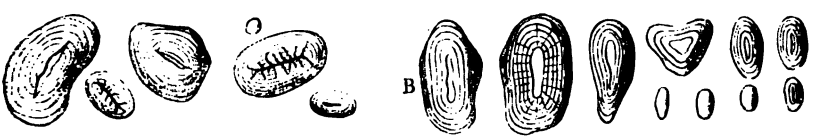
Grösse und Form der Stärkekörner. Selbst die ausgewachsenen Stärkekörner sind so klein, dass sie im Zellinhalte nur mit Hülfe des Mikroskopes sichtbar werden.[1]) Bei den kleinen Körnern (Buchweizen, Hirse) beträgt der Durchmesser je nach der Pflanzenart 0.002 bis 0.016 mm; bei Körnern von mittlerer Grösse (Gerste, Reis, Mais, Hafer, Roggen, Weizen, Erbsen, Bohnen) 0.020 bis 0.070 mm; bei grossen Körnern (Kartoffelstärke) 0,100 bis 0.185 mm. Am grössten sind die Stärkekörner der Kartoffeln (0.185 bis 0.100 mm), die kleinsten von 0,002 mm Durchmesser finden sich in den Samen von Chenopodium quinoa.

Aber nicht allein die Grösse, sondern auch die Form oder Gestalt der Stärkekörner ist für die einzelnen Pflanzen charakteristisch.

Wie beistehende Abbildungen erkennen lassen, sind sie bei den einen kugelig oder linsenförmig, wie z. B. bei Weizen, Roggen, Gerste, bei anderen sind sie eiförmig (Kartoffeln), wieder bei anderen

Weizenstärke, 300mal vergrössert.

Kartoffelstärke.
200mal vergrössert. v. Kern oder Nabel 350mal vergrössert.



Bohnenstärke Erbsenstärke.

[1]) Von der Kleinheit der Stärkekörnchen bekommt man eine Vorstellung, wenn man bedenkt, dass in einem zweipfündigen Laib Brod nach Nägeli's Berechnung ca. 19 000 Mill. Stärkekörnchen enthalten sind, und dass wir mit jedem Bissen Brod etwa 50 Mill. Stärkekörnchen verschlingen.

elliptisch (Bohnen, Erbsen). Mitunter sind sie durch gegenseitigen Druck stellenweise abgeplattet (polyedrisch), und manche nehmen sogar die Form von Stäbchen an.

Es lassen sich daher die verschiedenen Stärkemehlarten an ihrer Form und Grösse unter dem Mikroskop leicht erkennen und von einander unterscheiden.[1])

Bau oder Struktur der Stärkekörner. Betrachtet man die Stärkekörner unter dem Mikroskop, so sieht man, dass jedes Korn, ähnlich wie eine Zwiebel, aus einer Reihe übereinander gelagerter Schichten besteht, die concentrisch einen, manchmal auch mehrere Punkte (Kerne) umgeben. Befindet sich der Kern in der Mitte des Korns, so nennt man es central (wie an den Stärkekörnchen von Reis, Hafer, Gerste, Roggen, Mais), ist dies aber nicht der Fall (wie bei der Kartoffelstärke), so wird das Stärkekorn als excentrisch bezeichnet. In den zusammengesetzten Körnern finden sich zwei oder mehrere Kerne, und um jeden derselben eine Schichtenbildung.

Nicht bei allen Stärkesorten ist die concentrische Schichtung gleich leicht zu erkennen; am deutlichsten sieht man sie bei den grossen Körnern der Kartoffeln. In Fällen, wo sie nicht ohne Weiteres sichtbar ist, legt man die Stärke in verdünnte Säuren oder Alkalien, oder in Chromsäurelösung. In diesen Flüssigkeiten quellen die Körner stark auf und die Schichtung tritt deutlicher hervor.[2])

Diese Schichtung rührt nach Nägeli's Untersuchungen davon her, dass in jedem Stärkekorn wasserarme (dichte) und wasserreichere (weichere) Schichten mit einander abwechseln. Die äusserste peripherische Schicht der Stärkekörner ist stets die wasserärmste, auf diese folgt eine wasserreiche Schicht, auf diese wieder eine wasserarme u. s. f., bis die innerste wasserarme dichte Schicht endlich einen sehr wasserreichen, weichen Theil, den Kern, umgibt. Bringt man Stärkekörner in absoluten Alkohol, so wird Wasser entzogen und die Schichtung verschwindet.

---

[1]) Es hat dies auch praktische Bedeutung, indem Getreidemehl häufig mit Kartoffelmehl, mit Bohnen-, Erbsen-, Mais-, Buchweizenmehl etc. verfälscht wird. Die einzig sichere Methode zur Erkennung dieser Verfälschungen ist bis jetzt die mikroskopische Prüfung des Mehles. Vergl. über Mehlprüfung: Payen's tech. Chemie, 2. Bd. S. 165; Bolley, Handbuch der chem.-techn. Untersuchungen; Klencke, Die Verfälschung der Nahrungsmittel und Getränke, 2. Aufl.

[2]) Befeuchtet man Mehl, das mit Kartoffelstärke verfälscht ist, auf einem Objektträger mit einer Kalilösung von 1.75 bis 2 %, und betrachtet dann die Masse unter dem Mikroskop, so sieht man, wie die Körner des Kartoffelmehls stark aufquellen, während die der Getreidearten sich kaum ändern.

Optisches Verhalten der Stärkekörner. Ausgewachsene Stärkekörner sind, wie die Cellulose-Membran, doppelbrechend, d. h. sie besitzen die Fähigkeit, Licht, welches in sie eintritt, in zwei Strahlen zu zerlegen. Prüft man daher Stärkekörner im polarisirten Licht, so lassen sich Erscheinungen beobachten, die denen, welche die doppeltbrechenden Krystalle unter gleichen Umständen darbieten, ganz ähnlich sind. Daraus folgt, dass die Stärkekörner, wie alle anderen organisirten Substanzen, aus krystallinischen Molecülen bestehen, die in bestimmter regelmässiger Anordnung neben einander liegen.[1])

Verhalten der Stärke zu Wasser. In kaltem Wasser, in Alkohol und Aether ist Stärkemehl unlöslich. Aber nur im unverletzten Zustande lösen sich die Stärkekörner in kaltem Wasser nicht auf. Wird Stärke in einer Schale durch längeres Reiben mit kaltem Wasser zerdrückt oder mit Sand und Wasser zerrieben, so löst sich ein Theil der Granulose auf und die Lösung wird durch Jod blau gefärbt.

Erwärmt man Stärkemehl mit Wasser, so saugen die Körner von einer gewissen Temperatur an Wasser ein, quellen mehr und mehr auf, bis endlich die Schichten platzen und bei 70—72 ° C. eine dicke, gallertartige, aus aufgequollenen Stärkekörnern bestehende Masse, den sog. Kleister, bilden.[2])

Legt man Stärkekörnchen in schwache Kali- oder Natronlauge, so quellen die Körnchen ebenfalls auf und verkleistern. Kocht man Kleister längere Zeit mit einer grösseren Menge Wasser, so geht ein kleiner Theil der Granulose in Lösung über und das klare Filtrat färbt sich auf Zusatz von Jodlösung tief blau. Diese sog. gelöste Stärke ist aber nicht diffusionsfähig, kann also unverletzte thierische oder pflanzliche Membranen nicht durchdringen. Charakteristisch für die Lösung der Granulose in Wasser ist, dass sie die Ebene des polarisirten Lichtstrahls sehr stark nach rechts ablenkt. Das Drehungsvermögen $[\alpha]$ ist $= + 198°$ (W. Nägeli).

---

[1]) Vergl. Sachs, Experimentalphysiologie; C. Nägeli, Sitzungsberichte der Münchener Akademie, 1862. S. 290.

[2]) Stärkekleister, der zum Kleben und anderen technischen Zwecken vielfache Anwendung findet, wird bei längerem Stehen an der Luft durch einfallende organische Keime nach und nach sauer unter Bildung von Milchsäure, wodurch er die Eigenschaft zu kleben verliert. Lässt man Kleister eintrocknen, so hinterlässt er eine hornartige Masse, die beim Erwärmen mit Wasser nicht mehr aufquillt. Ebenso verhält er sich beim Gefrieren. Durch Wasser aufgequollen (verkleistert), aber in Zellen eingeschlossen, finden sich Stärkekörnchen in den gekochten Kartoffeln. Im Brod ist verkleisterte Stärke mit Kleber vermengt.

Bereitung löslicher Stärke. Wird Stärkemehl mit Wasser in einem verschlossenen Gefässe 3—4 Stunden lang auf 135—140 ° C. erhitzt, mithin einem Druck von $2^1/_2$ bis 3 Atmosphären ausgesetzt, so tritt eine vollständige Lösung des Stärkemehls ein und der grösste Theil des letzteren scheidet sich beim Erkalten aus der Flüssigkeit wieder aus.[1])

Um gelöste Stärke zu erhalten, braucht man nur 1 Theil Stärke mit 3—4 Theilen Wasser in den bekannten Druckflaschen 4 Stunden lang auf 135—140 ° C. zu erhitzen.

Lösliche Stärke bildet sich aber auch durch Einwirkung von Glycerin auf Stärkemehl bei höherer Temperatur.

Wenn man in 100 g concentrirtes Glycerin 5—6 g Kartoffel- oder Weizenstärke einrührt und dieses Gemenge in einer Porcellanschale unter fortwährendem Umrühren erhitzt, so findet zunächst ein starkes Aufquellen der Stärkekörnchen statt; bei etwa 130 ° bildet sich ein dicker, zäher Kleister, bei 160—170 ° C. ist die Stärke in Glycerin völlig gelöst und die Flüssigkeit erscheint dünnflüssig und durchsichtig. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wird abfiltrirt, aus dem Filtrat die gelöste Stärke durch eine hinreichende Menge starken Weingeistes herausgefällt und mit Weingeist ausgewaschen. Der Rückstand löst sich in Wasser leicht auf und die wässerige Lösung gibt mit Jod die bekannte blaue Färbung.[2])

Specifisches Gewicht der Stärke und Prüfung der Kartoffeln auf ihre Güte. Stärkemehl ist schwerer als Wasser; das spec. Gewicht desselben beträgt durchschnittlich 1.50. Je reicher mithin die Kartoffeln an Stärkemehl sind, ein desto grösseres spec. Gewicht müssen sie besitzen. Man hat daher bisher allgemein aus dem spec. Gewicht der Kartoffeln ihren Stärkemehlgehalt ermittelt. Es sind zu diesem Zweck berechnete Tabellen von Lüdersdorf, von Balling, Holdefleiss und Heidepriem benutzt worden. Neuerdings hat M. Märcker gemeinschaftlich mit P. Behrend und A. Morgen in Halle a. S. 144 verschiedene Kartoffelproben aus verschiedenen Gegenden und aus 7 verschiedenen Jahrgängen auf ihre Trockensubstanz und ihren Stärkemehlgehalt nach einer neuen (verbesserten) Methode chemisch untersucht.[3]) Durch Vergleichung mit dem spec. Gewicht derselben gelangten sie zu dem Resultate, dass zwar das spec. Gewicht und die Trockensubstanz der Kartoffeln nahezu in einem constanten Verhältnisse zu einander stehen, dass dies aber beim Stärke-

---

[1]) Stumpf, Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1878. S. 259—264.

[2]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 1880. S. 1395.

[3]) Landw. Versuchs-Stat. 25. Bd. (1880). S. 107.

mehl viel weniger der Fall ist. Es können bei der Bestimmung des Stärkemehlgehaltes der Kartoffeln aus dem spec. Gewichte Fehler von ± 1 bis 2 % und darüber vorkommen. Diese Thatsache erklärt sich dadurch, dass das spec. Gewicht der Kartoffeln nicht allein vom Stärkegehalt, sondern auch von der Menge der nicht stärkemehlartigen Stoffe und vom grösseren oder geringeren Luftgehalte derselben abhängig ist. Der Reifezustand, die Cultur, die Bodenbeschaffenheit, die Düngung sind jedenfalls nicht ohne Einfluss darauf. Ebenso ist selbstverständlich, dass bei kranken Kartoffeln aus dem spec. Gewicht nicht auf ihren Stärkemehlgehalt geschlossen werden kann.

Die Methode der specifischen Gewichtsbestimmung für die Beurtheilung der Güte oder des Stärkemehlgehaltes der Kartoffeln kann daher für wissenschaftliche Zwecke nicht benutzt werden; es ist dazu stets die exaktere Methode der chemischen Untersuchung vorzuziehen. In allen Fällen aber, wo es sich nur darum handelt, zu entscheiden, ob eine gewisse Kartoffelsorte stärkemehlreich oder stärkemehlarm ist, wie beim Ankauf der Kartoffeln für den Hausbedarf, wo es auf einen Fehler von 1 bis 2 % nicht ankommt, wird diese einfache Methode der Stärkemehl-Bestimmung auch in Zukunft ihren Werth behalten. Deshalb wollen wir kurz mittheilen, wie die spec. Gewichtsbestimmung der Kartoffeln ausgeführt wird.

Zur schnellen Bestimmung des Volumgewichts der Kartoffeln sind schon sehr verschiedene Methoden empfohlen worden.[1]) Die beste besteht darin, dass man ein gewisses Gewicht Kartoffeln zuerst über, dann unter Wasser wiegt. Es dient dazu eine besonders construirte Waage[2]) mit 2 übereinander aufgehängten Drahtkörben; nachdem man in dem oberen Korbe zuerst 5 oder 10 Kilo der vorher mit Wasser gut gereinigten Kartoffeln an der Luft gewogen hat, bringt man dieselben in den unter Wasser befindlichen Korb und wiederholt die Wägung. Die Differenz des Gewichtes in der Luft und im Wasser, dividirt in das absolute Gewicht der Kartoffeln, ergibt bekanntlich das specifische Gewicht. Aus nachstehender Tabelle kann man die dem spec. Gew. der Kartoffeln entsprechende Menge an Stärkemehl und Trockensubstanz ersehen. Es wurden zu dieser Tabelle die neuesten Märcker'schen Untersuchungen über den Stärkmehl- und Trockensubstanzgehalt der Kartoffeln benutzt.

---

[1]) Vergl. Payen's technische Chemie, 2 B., S. 95; Hofmann, Bericht über die Entwickelung der chem. Industrie, 2. Hälfte, S. 247.

[2]) Die zweckmässigste Waage ist zur Zeit die von L. Reimann als Federwaage construirte Kartoffelwaage „Biesdorf." Sie wird complet zu dem Preise von 40 Mark durch die Glasbläserei des Vereines deutscher Spiritusfabrikanten, Berlin NW, Dorotheastr. 38/39, geliefert.

Tabelle

zur Bestimmung des procent. Trocken- und Stärkemehlgehaltes der Kartoffeln aus dem spec. Gewicht nach M. Märcker zum Gebrauch für die Kartoffelwaage Biesdorf.

Gewicht von 5 Kil. Kartoffeln im Wasser Gramm	Spec. Gewicht	Trocken-substanz %	Gehalt an Stärkemehl %	Gewicht von 5 Kil. Kartoffeln im Wasser Gramm	Spec. Gewicht	Trocken-substanz %	Gehalt an Stärkemehl %
370	1.080	19.7	13.9	536	1.120	28.3	22.5
375	081	19.9	14.1	540	121	28.5	22.7
379	082	20.1	14.3	544	122	28.7	22.9
383	083	20.3	14.5	548	123	28.9	23.1
387	084	20.5	14.7	552	124	29.1	23.3
392	085	20.7	14.9	556	125	29.3	23.5
396	086	20.9	15.1	559	126	29.5	23.7
400	087	21.2	15.4	564	127	29.8	24.0
404	088	21.4	15.6	567	128	30.0	24.2
409	089	21.6	15.8	571	129	30.2	24.4
413	1.090	21.8	16.0	575	1.130	30.4	24.6
417	091	22.0	16.2	579	131	30.6	24.8
421	092	22.2	16.4	583	132	30.8	25.0
425	093	22.4	16.6	587	133	31.0	25.2
430	094	22.7	16.9	591	134	31.3	25.5
434	095	22.9	17.1	595	135	31.5	25.7
438	096	23.1	17.3	599	136	31.7	25.9
442	097	23.3	17.5	602	137	31.9	26.1
446	098	23.5	17.7	607	138	32.1	26.3
450	099	23.7	17.9	610	139	32.3	26.5
455	1.100	24.0	18.2	614	1.140	32.5	26.7
459	101	24.2	18.4	618	141	32.8	27.0
463	102	24.4	18.6	622	142	33.0	27.2
467	103	24.6	18.8	626	143	33.2	27.4
471	104	24.8	19.0	629	144	33.4	27.6
475	105	25.0	19.2	633	145	33.6	27.8
479	106	25.2	19.4	637	146	33.8	28.0
483	107	25.5	19.7	641	147	34.1	28.3
487	108	25.7	19.9	645	148	34.3	28.5
491	109	25.9	20.1	648	149	34.5	28.7
495	1.110	26.1	20.3	652	1.150	34.7	28.9
500	111	26.3	20.5	656	151	34.9	29.1
504	112	26.5	20.7	660	152	35.1	29.3
508	113	26.7	20.9	663	153	35.4	29.6
512	114	26.9	21.1	667	154	35.6	29.8
516	115	27.2	21.4	671	155	35.8	30.0
520	116	27.4	21.6	675	156	36.0	30.2
524	117	27.6	21.8	678	157	36.2	30.4
528	118	27.8	22.0	682	158	36.4	30.6
532	119	28.0	22.2	686	159	36.6	30.8

Künstlich ausführbare chemische Metamorphosen des Stärkemehls.

a) Wird Stärke vorsichtig auf 160—200° C. erhitzt (geröstet), so nimmt sie eine gelbliche bis bräunliche Farbe an und verwandelt sich durch moleculare Umlagerung in das ihr gleich zusammengesetzte Stärkegummi oder Dextrin, welches in Wasser löslich ist. Dieses durch Rösten der Stärke dargestellte bräunliche Dextrin heisst auch Röstgummi oder Leiokom.

Beim Backen des Brodes wird Röstgummi (Dextrin) aus der Stärke des Mehls durch Einwirkung der Backofenhitze in der Brodkruste erzeugt; es bildet daher einen wesentlichen Bestandtheil derselben, und auch der Glanz der Krume rührt von einem Dextrinüberzug her.

b) Verhalten der Stärke zu Säuren.

Lässt man verdünnte (10—15procentige) Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit (mehrere Wochen) auf Stärkemehl einwirken, so bilden sich verschiedene Dextrinkörper (vergl. Dextrin-Gruppe) und Glycose oder Traubenzucker. Verdünnte Salzsäure wirkt ungleich schneller auf Stärke ein, als verdünnte Schwefelsäure.

Kocht man Stärke (Kleister) mit sehr verdünnter (2—3procentiger) Schwefelsäure, so wird die kleisterige Masse nach einiger Zeit dünnflüssig, später durchsichtig, hell und süssschmeckend und die Jodreaktion auf Stärke verschwindet nach und nach vollständig. Oder bringt man 3 g Stärkemehl und 200 ccm Wasser in einen Glaskolben, setzt 20 ccm reine Salzsäure dazu und kocht etwa 3 Stunden lang im Wasserbade unter Ersatz des verdunsteten Wassers, so geht alles Stärkemehl in Zucker (Glycose) über und man erhält eine vollkommen klare Lösung. Durch die Einwirkung der Säure wird die Stärke zuerst in Dextrin und dieses schliesslich durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser in Glycose oder Traubenzucker ($C_6H_{12}O_6$) übergeführt. Musculus nimmt an, dass durch die Einwirkung der Säure die Stärke unter Aufnahme von Wasser sich in 2 Mol. Dextrin und 1 Mol. Glycose spaltet:

$$3\,(C_6H_{10}O_5) \text{ oder } \underset{\text{Stärke}}{C_{18}H_{30}O_{15}} + H_2O = 2\,(\underset{\text{Dextrin}}{C_6H_{10}O_5}) + \underset{\text{Glycose}}{C_6H_{12}O_6}.$$

In sehr concentrirter Salpetersäure löst sich Stärke schon in der Kälte; wird diese Lösung sogleich mit Wasser vermischt, so scheidet sich ein weisses Pulver ab, welches nach dem Auswaschen und Trocknen schon bei 180° sich entzündet und mit Heftigkeit verbrennt. Es ist eine Verbindung, die sich ähnlich wie Schiessbaumwolle verhält und unter dem Namen Xyloidin bekannt ist. Dieser Körper gehört aber nicht zur Klasse der Nitroverbindungen, sondern kann als eine Verbindung der Sal-

petersäure mit Stärke, also als ein salpetersaures Salz angesehen werden, aus welchem sich die Salpetersäure und die Stärke durch geeignete Mittel wieder abscheiden lassen.

Kocht man Stärke mit mässig concentrirter Salpetersäure, so löst sie sich unter Abgabe von Stickstoffoxyd und unter lebhafter Entwickelung von rothen Dämpfen (Untersalpetersäure) auf und verwandelt sich durch Oxydation in Oxalsäure.

c) Verhalten der Stärke zu Fermenten. Versetzt man verdünnten Stärkekleister mit etwas wässerigem Malzauszug und erwärmt die Masse längere Zeit auf 60—70 ° C., so wird er in eine vollkommen klare Flüssigkeit verwandelt, in der sich nach dem Erkalten durch Jod keine Stärke mehr nachweisen lässt. Alle vorhandene Stärke wurde in Dextrin (der Reihe nach in Amylo-, Erythro- und Achroodextrin) und in eine gährungsfähige Zuckerart (Maltose) umgewandelt.

Dasselbe geschieht, wenn man in einem Becherglase 50 g (stärkemehlhaltiges) Malzschrot mit 200 g Wasser anrührt, allmählich bis 65 ° C. erwärmt, die Mischung etwa eine halbe Stunde lang auf dieser Temperatur erhält, diese dann auf 70 ° C. steigert und die Flüssigkeit wieder ½ Stunde bei dieser Temperatur stehen lässt.

Nach dem Erkalten wird eine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit durch Jodlösung nicht mehr blau gefärbt. Alle vorhandene Stärke ist in Dextrin (Achroodextrin) und Zucker (Maltose) umgewandelt.

In gekeimten Getreidekörnern und anderen gekeimten stärkemehlreichen Samen (Erbsen, Bohnen, Wicken etc.), vorzugsweise aber in gekeimter Gerste, im Gerstenmalz, findet sich nämlich in grösserer Menge ein stickstoffhaltiger Körper, der unter dem Namen Diastase (von διάστασις, Trennung, Spaltung) bekannt ist und das Vermögen besitzt, bei 60—70 ° C. grosse Mengen von Stärkemehl in Dextrin und Zucker umzuwandeln. Durch Erhitzen auf 100 ° verliert die Diastase ihre Wirksamkeit auf Stärke vollständig.[1])

In den Säften des Pflanzenkörpers kommen solche diastatische, stärkeumbildende Fermente sehr allgemein vor. Man hat sie nicht nur in keimenden stärkemehlreichen und öligen Samen, in den Knollen gekeimter Kartoffeln, sondern in geringer Menge auch in jungen Blättern verschie-

[1]) Im Grossen wird eine Umwandlung der Stärke in Dextrin und Zucker mittelst Malz (Diastase) in den Bierbrauereien, dann in Branntweinbrennereien durchgeführt, um aus Kartoffeln, Roggenkörnern oder Mais möglichst zuckerhaltige Flüssigkeiten zu bekommen, die man dann der Gährung unterwirft.

dener Pflanzen, in Knospen der Bäume, im jungen Holze der Rosskastanie u. dergl. nachgewiesen.

Der bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke neben Dextrin sich bildende Zucker ist nicht, wie man früher annahm, Traubenzucker (Glycose), sondern eine Zuckerart, die sich in mancher Beziehung von Traubenzucker unterscheidet und den Namen Maltose erhielt (vergl. die Zuckerarten).

Musculus machte zuerst darauf aufmerksam, dass bei der Einwirkung der Diastase auf Stärke letztere ein Molecül Wasser aufnimmt und sich in Dextrin und Zucker (Maltose) spaltet.

Man kann diesen Process durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$3\,C_6H_{10}O_5 \text{ oder } \underset{\text{Stärke}}{C_{18}H_{30}O_{15}} + H_2O = \underset{\text{Maltose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{Dextrin}}{C_6H_{10}O_5}.$$

Das Mengenverhältniss zwischen Dextrin und Maltose ist aber sehr von der Temperatur abhängig. Obiges Verhältniss, 1 Mol. Dextrin und 1 Mol. Maltose, erhält man nur bei Temperaturen unter 65°, steigt die Temperatur auf 68° C., so bildet sich mehr Dextrin und weniger Maltose (4 Mol. Dextrin und 1 Mol. Maltose), geht sie über 70°, so entstehen neben 1 Mol. Maltose 10 Mol. Dextrin, bei Temperaturen bis 80° bildet sich nur Dextrin und fast gar keine Maltose.

Sobald in einer zuckerhaltigen Flüssigkeit, z. B. in einer Branntweinmaische, der Zucker durch Gährung zersetzt und entfernt ist, verwandelt sich durch die weitere Einwirkung der Diastase der grösste Theil des vorhandenen Dextrins ebenfalls in Zucker und unterliegt der Gährung.[1])

Aehnlich wie die Diastase wirken noch andere Fermente auf Stärke ein. Im Mundspeichel, noch mehr aber im Darmsaft und im Bauchspeichel kommen Fermente vor, welche eine Auflösung des Stärkemehls bewirken, indem sie dasselbe in Dextrin und in einen Zucker umwandeln, welcher mit Traubenzucker nahe verwandt ist. Einige Tropfen Speichel brauchen nur kurze Zeit auf verdünnten Stärkekleister einzuwirken, um einen Theil der Stärke in Dextrin und Zucker umzuwandeln.

Auf dieser chemischen Umänderung beruht die Verdaulichkeit aller stärkemehlreichen Nahrungsmittel, der Kartoffeln, des Brodes, der Mehlspeisen u. dergl. Schon in der Mundhöhle beginnt durch die Wirkung des Speichels die Bildung von Dextrin und Zucker, besonders energisch geht sie aber im Darmcanal durch die Einwirkung des pancreatischen und Darmsaftes vor sich. Die verdaute Stärke geht in Form von Trauben-

[1]) In der gährenden Bierwürze kann eine derartige Nachwirkung der Diastase auf Dextrin nicht stattfinden, da durch das vorausgegangene Kochen der Würze mit Hopfen die Diastase zerstört wird.

zucker durch die Darmwandung in das Blut über, die nicht verdaute wird mit dem Koth ausgeschieden.

Gekochte, gallertartig aufgequollene Stärke wird von der wirksamen Substanz des Speichels, dem Ptyalin, und vom Bauchspeichel viel leichter gelöst als die rohe Stärke. Alle stärkemehlreichen Nahrungsmittel sind deshalb leichter verdaulich, wenn sie vorher einer höheren Temperatur ausgesetzt worden sind.

Die Bildung des Stärkemehls in den Pflanzen. Aus zahlreichen mikroskopischen Untersuchungen und Beobachtungen verschiedener Botaniker (v. Mohl, C. Nägeli, Sachs, G. Krauss u. a.) geht hervor, dass Stärkemehl jedenfalls eines der ersten Assimilationsprodukte ist, das im Protoplasma der chlorophyllhaltigen Blätter aus Kohlensäure und Wasser unter Abgabe von Sauerstoff (durch Reduktion) gebildet und im Innern der Chlorophyllkörner abgelagert wird.[1]) Das Stärkemehl im Chlorophyllkorn geht aber nicht unmittelbar aus Kohlensäure und Wasser hervor, sondern es wird nach den jetzt herrschenden Ansichten durch die Thätigkeit des Chlorophylls in den grünen Chlorophyllkörnern unter Mitwirkung des Sonnenlichtes zunächst aus Kohlensäure (CO_2) unter Ausscheidung von Sauerstoff Kohlenoxyd (CO) gebildet, welches durch Aufnahme von 2 At. Wasserstoff in Ameisenaldehyd (Formaldehyd) CH_2O übergeführt wird; unter dem Einfluss der Zellenthätigkeit (des Protoplasmas) werden dann mehrere Molecüle desselben condensirt und unter gleichzeitigem Austritt von Wasser nach Umständen Stärke, Zucker oder Inulin gebildet. Durch Condensation von 6 Mol. CH_2O kann unter Abgabe von H_2O Stärkemehl $= C_6H_{10}O_5$ entstehen.

Pringsheim nimmt auf Grund seiner neuesten Untersuchungen an, dass in den Blättern aus Kohlensäure und Wasser als erstes Assimilationsprodukt ein ölartiger Körper gebildet werde, den er Hypochlorin nennt. Diese Substanz, welche die Eigenschaft eines ätherischen Oeles besitzt, ist in allen chlorophyllhaltigen Zellen vorhanden, durchtränkt die Chlorophyllkörner, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich und besteht entweder nur aus Kohlenwasserstoff oder ist jedenfalls eine sehr sauerstoffarme Verbindung. Unter dem Einflusse des Lichtes soll nach Pringsheim aus dieser Substanz durch Oxydation das Stärkemehl oder andere Kohlenhydrate hervorgehen.[2])

J. v. Liebig hat seiner Zeit angenommen, dass in den Blättern aus Kohlensäure und Wasser unter Sauerstoffabgabe zunächst organische Säuren (Oxalsäure, Aepfelsäure, Weinsteinsäure) gebildet werden, die unter Austritt von Sauerstoff

---

[1]) Nur in seltenen Fällen (z. B. in den Blättern von Allium Cepa) entsteht vor der Stärke Zucker, in anderen Gewächsen zuweilen auch Fett in Form von Oeltröpfchen (Sachs).

[2]) Berliner Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1879, Juli, S. 532 ff.

(durch weitere Reduktion) stufenweise in Stärkemehl, Zucker und andere Kohlenhydrate sich umwandeln (vergl. organische Säuren).

In den Chlorophyllkörnern der Blätter findet aber Stärkeproduktion nur dann statt, wenn dieselben hinreichend beleuchtet, ferner von einer kohlensäurehaltigen Atmosphäre umgeben sind und durch die Wurzeln genügende Mengen Wasser (und Kalisalze) zugeführt erhalten. In kohlensäurefreier Luft, bei zu schwacher Beleuchtung (zu starker Beschattung der Pflanzen) oder Nachts im Dunkeln hört die Neubildung von Stärkemehl gänzlich auf. Im direkten Sonnenlichte wird unter sonst gleichen Verhältnissen mehr Stärke producirt, als im zerstreuten Tageslichte.

Bringt man grüne Pflanzen einige Tage in's Dunkle und entzieht ihnen das Licht, so verschwinden die in der Chlorophyllsubstanz eingelagerten Stärkekörner, indem sie aufgelöst und in die übrigen Theile der Pflanzen fortgeführt werden. Auf diese Weise kann man die Blätter der Pflanzen entstärken.

Setzt man dieselben Gewächse dann wieder dem Lichte aus, so bilden sich auf's Neue Amylumkörnchen.

Neue Untersuchungen von A. F. Schimper haben ergeben, dass auch in chlorophyllfreien Zellen Stärkekörner aus bereits assimilirten und in die betreffenden Zellen aus anderen Pflanzentheilen (den Blättern) eingewanderten Substanzen (vielleicht aus Hypochlorin) unabhängig vom Lichte, also auch in der Dunkelheit, durch Stoffe erzeugt werden, die unentwickelten Chlorophyllkörnern (Leucophyllkörnern) sehr ähnlich sind und die unter dem Einflusse des Lichtes sich zu Chlorophyllkörnern umzuwandeln vermögen.[1])

Die Stärkekörner erscheinen im Protoplasma der Chlorophyllsubstanz zuerst als punktförmige Massen; das weitere Wachsthum oder die Vergrösserung derselben geschieht nicht wie bei einem Krystall durch Anlagerung (Apposition) neuer Stofftheilchen auf der Oberfläche des Korns, sondern erfolgt lediglich durch Intussusception, d. h. dadurch, dass Molecüle stärkebildender Substanz mit Wasser umhüllt sich zwischen die bereits vorhandenen Stärkemolecüle einschieben und die letzteren vergrössern oder zwischen ihnen neue Molecüle bilden.

Die in den Blättern am Tage durch Einwirkung des Lichtes erzeugte Stärke wandert unausgesetzt — auch Nachts — von dem Orte ihrer Entstehung durch das Parenchymgewebe der Blattnerven und Blattstiele in jene Pflanzengewebe, wo sie als Bildungsmaterial für die Zellhäute (zum Wachsthum der Pflanzen) benutzt wird oder in bestimmte Organe (der Vermehrung und Fortpflanzung), wo sie in grösserer Menge als Reservestoff abgelagert wird, um später zum Aufbau neuer Pflanzentheile zu die-

[1]) Botan. Ztg. 1880, No. 52.

nen. Die in den Kartoffeln, in Zwiebeln, in den Getreidekörnern und anderen Samen, in den Wurzeln, im Splintholz, in den Markstrahlen und in der Rinde der Bäume aufgespeicherte Stärke ist an den Ablagerungsorten nicht entstanden, sondern wurde ursprünglich in den Blättern unter Mitwirkung des Lichtes und des Chlorophylls aus Kohlensäure und Wasser erzeugt, und ist von da erst an die Verbrauchs- und Ablagerungsorte übergegangen. Die Fortleitung der Stärke wird vorzugsweise durch das Parenchym der Rinde und des Markes und zumal durch die Gefässbündelscheide besorgt. Damit aber die Stärkekörner von einer Zelle in eine nächste gelangen und von ihren Entstehungs- und Ablagerungsorten aus zu ihren Verbrauchsorten transportirt werden können, müssen sie — wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser — im Protoplasma in einen löslichen Stoff umgewandelt werden, der durch die Zellhäute zu diffundiren vermag. Man ist bis jetzt nicht im Stande gewesen, diesen Körper zu erkennen, in welchen die Stärke beim Auflösen sich verwandelt. Sehr wahrscheinlich wird durch Einwirkung der in allen Pflanzensäften verbreiteten diastatischen Fermente die Stärke zuerst in eine leicht diffundirbare Glycoseart (Zuckerart) umgewandelt, die durch die Zellwand hindurchgeht und in der benachbarten Zelle oder am Bestimmungsort sich rasch wieder in Stärke verwandelt. Oder man kann auch annehmen, dass die wandernden Stärkekörnchen, ohne eine chemische Aenderung zu erfahren, sich im Protoplasma auflösen, im gelösten Zustande die Zellhaut durchdringen und sehr schnell in den benachbarten Zellen wieder den festen Zustand annehmen. Eine nähere Einsicht in diese Vorgänge fehlt uns noch.[1])

Umwandlungen der Stärke in den Pflanzen und physiologische Bedeutung derselben.

Obgleich unsere Kenntnisse über die Stoffbildung in den Pflanzen noch sehr mangelhaft sind, so wissen wir doch, dass das in den Blättern erzeugte Stärkemehl nicht nur als solches wieder in anderen Organen abgelagert wird, sondern dass ein grosser Theil desselben unausgesetzt zur Bildung anderer organischer Pflanzenbestandtheile verbraucht wird. Es unterliegt keinem Zweifel, dass die meisten anderen in den Pflanzen vorkommenden Kohlenstoffverbindungen unter Mitwirkung des Protoplasma direkt oder indirekt durch chemische Umwandlung aus Stärke oder anderen Kohlenhydraten hervorgehen. Allerdings sind wir nicht im Stande, diese zahlreichen Metamorphosen in unseren Laboratorien künstlich nachzuahmen.

---

[1]) Wenn, wie oben erwähnt, in chlorophyllfreien Zellen aus zugeführten assimilirten Stoffen Stärkekörner gebildet werden können, ist eine Wanderung fertiger Stärkemehlkörner nicht nothwendig.

Die Bildung der Cellulose aus Stärke und die Betheiligung derselben am Wachsthum der Pflanzen, speciell am Aufbau der Zellwände und des Holzes, ist schon früher ausführlich besprochen worden. Sehr wahrscheinlich ist Stärkemehl aber auch die Muttersubstanz für die Bildung der übrigen Kohlenhydrate, namentlich der Zuckerarten, dann der Fette und organischen Säuren im Pflanzenkörper; selbst bei der Bildung der Harze, ätherischen Oele, der Gummiarten und Glucoside ist Stärkemehl oder ein anderes Kohlenhydrat (Cellulose) betheiligt.

Das in den Samen, Knollen, Zwiebeln, dann im Stamm, in den Zweigen, Aesten und Wurzeln unserer Laub- und Nadelhölzer und anderer holzartiger Gewächse während der Winterperiode aufgespeicherte Stärkemehl ist ein Reserve- oder Vorrathsmaterial, das beim Keimen der Samen, der Kartoffeln etc., dann beim Erwachen der Bäume im Frühjahr durch Einwirkung der in den Pflanzensäften vorhandenen diastatischen Fermente und unter Mitwirkung von Wärme gelöst und in Dextrin und Zucker umgewandelt wird, welche im Verein mit anderen vorhandenen Reservestoffen (stickstoffhaltigen Eiweissstoffen und gewissen Salzen, namentlich Phosphaten und Kalisalzen) zur Bildung neuer Zellen, d. h. zur Ernährung und zum Wachsthum der jungen Keimpflanzen, der jungen Blätter, Triebe und Blüthen im Frühjahr verwendet werden. Die Stärke, oder vielmehr der Zucker, liefert bei der Neubildung der Zellen das Material für die Cellulose-Membranen, die stickstoffhaltigen Eiweissstoffe und Salze sind zur Erzeugung des Protoplasma und des Chlorophylls nothwendig.[1]) In ölreichen Samen wird das Stärkemehl durch Fett vertreten, das sich beim Keimen in Stärkemehl und Zucker verwandelt.[2])

Ein Theil der Reservestoffe des vorigen Jahres dient in den Bäumen im Frühjahr auch zum Holz- und Bastzuwachs.[3]) Ende Mai oder läng-

---

[1]) An gefällten Holzstämmen, z. B. an Pappeln, die längere Zeit an der Luft liegen, kann man nicht selten beobachten, dass sie neue Triebe und Blätter bilden. Das Material für die Ausbildung derselben liefern die im Stamme aufgespeicherten Reservenahrungsstoffe; sobald diese verbraucht sind, hört das Wachsthum und die Bildung neuer Triebe auf.

[2]) Durch die bei der Keimung eintretende Dextrin- und Zuckerbildung erklärt sich die bekannte Thatsache, dass keimende Kartoffeln, keimende Eicheln, Kastanien, Getreidekörner und andere Samen nach einiger Zeit schleimig werden und einen süsslichen Geschmack annehmen.

[3]) Durch Entlaubungsversuche hat Th. Hartig nachgewiesen, dass an Bäumen, die im Winter bis auf den Endtrieb entästet und aller Knospen beraubt werden, im ersten Jahre nach der Entastung eine wesentliche Verminderung ihrer bisherigen Zuwachsgrösse nicht eintritt. Erst im zweiten Jahre nach der Entknospung zeigt sich eine der geringeren Blattmenge entsprechende Verminderung des Zuwachses. Die Holzproduktion vergrössert sich weiterhin von Jahr zu Jahr in dem Maasse, als eine aus dem Endtriebe des Schaftes sich bildende neue Beastung eine steigende Blattmenge hervorbringt.

stens im Juni ist der Vorrath von Reservenährstoffen in den Bäumen verbraucht. Die Reservestoffbehälter sind zu dieser Zeit frei von Stärke. Eine neue Ablagerung derselben beginnt bei den meisten einheimischen Holzarten wieder im Juni, bei einigen (Akazien) erst Ende Juli oder im August [1]) und ist im ganzen Baume mit dem Blattabfall vollendet. Neubildung von Stärke hört in den Pflanzen schon auf, wenn dieselben im Herbst reifen und die Blätter ihre grüne Farbe verlieren. Die noch in den Blättern vorhandene Stärke verschwindet allmählich, indem sie in die Zweige und den Holzstamm übergeht, wo sie mit der bereits vorhandenen Stärke den Winter über als Reservenahrung abgelagert bleibt. Diese Beobachtungen lassen sich an allen Sträuchern und holzartigen Gewächsen wahrnehmen.

Auf dem feinen Querschnitte einer zwischen Spätherbst und Frühjahr abgeschnittenen Weinrebe sehen wir unter dem Mikroskope die Zellen ganz mit Stärke erfüllt, am Ende des Frühjahrtriebes finden wir dagegen die Weinreben leer von Stärke, weil sie zur Ausbildung der Blätter und Triebe verwendet wurde. Im Herbste ist Stärkemehl wieder im Holz, in den Trieben, Blättern und Traubenstielen vorhanden; mit dem Eintritte der Reife der Trauben verschwindet es aber in den Traubenstielen wieder, da es zur Zuckerbildung verbraucht wird. Auch unreifes Kernobst ist reich an Stärkemehl, beim Reifen verschwindet es aber ebenfalls, weil es in Zucker übergeht.

Da der Fabrikationsort der Stärke oder der stärkebildenden Stoffe nur die grünen Pflanzentheile, vorzugsweise die Blätter sind und diese Produkte nur in den beleuchteten Blättern neu gebildet werden, so ist selbstverständlich, dass Pflanzen oder Bäume, die zu stark beschattet sind oder nicht die genügende Anzahl von Blättern haben, wenig Stärke und damit auch wenig zell- und holzbildendes Material erzeugen können. Bäume, die im Walde oder im Freien einen solchen Stand haben, dass von allen Seiten das Sonnen- oder Tageslicht einwirken kann, und die sich in Folge dessen auch durch schöne Kronenbildung und grosse Blattmenge auszeichnen, müssen deshalb mehr Holz produciren, als solche, die im starken Schlusse stehen (Vortheile frühzeitiger Durchforstung, reichlichere Holzproduktion des Oberholzes in Mittelwaldungen und der frei stehenden Bäume). Je geringer die Blattthätigkeit im Sommer ist, deso weniger Stärke wird im Spätsommer und im Herbste als Reservenahrung im Baume abgelagert.

Im ersten Jahre nach der Entästung genügt die aus dem vorigen Jahre stammende Reservestoffnahrung, den bisherigen Zuwachs fast unverändert hervorzubringen, die geringe Blattmenge des Jahres nach der Entlaubung reicht aber nicht hin, die für den bisherigen Zuwachs nöthige Menge von Reservenahrungsstoffen für das folgende Jahr zu bilden. Dies geschieht erst dann, wenn die Blätter wieder in genügender Zahl vorhanden sind.

[1]) Landw. Versuchs-Stationen, 14. Bd., S. 323.

Haben daher Bäume schon frühzeitig im Sommer durch Raupenfrass, Hagelschlag oder auf irgend eine andere Weise (durch zu starke Aufästung) den grössten Theil oder gar alle Blätter verloren, so können sie im darauf folgenden Frühjahr nur kümmerliche Zweige und Blätter liefern, sie brauchen einige Jahre, um sich wieder zu erholen, oder sterben ganz ab, wenn sich die frühzeitige Entlaubung öfter wiederholt.

Beschattete Bäume und Pflanzen zeigen ein geringes Wachsthum oder sterben ganz ab, wenn die Beschattung zu stark, d. h. der Lichtentzug zu gross wird (natürliche Reinigung und Lichtung der Holzbestände; Ersticken junger Pflanzen [Fichten] zwischen hohem Gras; Absterben des Grases und der Unkräuter in gut geschlossenen Wäldern oder zwischen dichtem Klee u. s. w.).

Erkennungsmittel für Stärke und mikrochemischer Nachweis derselben.

Um die Gegenwart von Stärke in irgend einer Substanz oder in einem Pflanzengewebe nachzuweisen, verwendet man eine Lösung von Jod in Wasser oder verdünntem Weingeist, oder auch eine Lösung von Jod und Jodkalium in Wasser (6.3 g Jod mittelst Jodkalium in 1000 ccm Wasser aufzulösen).[1] Nach H. Hager verwendet man am zweckmässigsten eine Jodlösung, die aus 2 Theilen Jod, 2 Theilen Jodkalium, 70 Theilen Glycerin, 15 Theilen Wasser und 15 Theilen Weingeist bereitet wird. Ueberall, wo Stärkekörnchen mit Jodlösung in Berührung kommen, färben sie sich sofort blau oder violett (Weizenkörner); die blaue Färbung tritt jedoch nur dann ein, wenn die Stärke mit Wasser durchdrungen (imbibirt) ist.[2] Lufttrockene Kartoffelstärke färbt sich äusserst langsam gelb, dann gelbbraun.

Das Jod wird von der Stärke nicht chemisch gebunden, sondern nur physikalisch absorbirt, indem Jodtheilchen zwischen die Molecüle der Stärke sich einlagern, ähnlich wie Kohle Jod bindet.

Durch Stoffe, welche das Jod in andere Verbindungen überführen, wie durch Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, arsenige Säure, Kali u. a. wird die Stärkereaktion verhindert. Die blaue Färbung des Stärkemehls durch Jod unterbleibt ferner oder ist weniger rein bei Gegenwart von Gerbsäure, Gallussäure, Harn, Milch, Malzauszug, Bierhefe u. a.

---

[1]) W. Nägeli empfiehlt, die Stärke mit Wasser zu behandeln und in die Flüssigkeit einen Jodsplitter zu bringen.

[2]) Die mit Jod sich violett färbende Modification der Granulose in den Weizenkörnern geht durch Kochen mit Wasser in die blaue über. Weizenstärkekleister färbt sich deshalb blau, gerade so, wie Kartoffelstärkekleister.

Alle Körper, welche zu Jod eine grössere Anziehung als Stärke besitzen und Jod lösen oder in chemische Verbindungen überführen, können die blaue Jodstärke entfärben, wie z. B. Alkohol, Schwefelkohlenstoff, selbst heisses Wasser.

Kocht man Jodstärke mit Wasser, so verschwindet die blaue Farbe, erscheint aber beim Erkalten wieder, wenn nicht allzu lange gekocht und das Jod mit den Wasserdämpfen fortgeführt worden ist.[1]) Beim Erwärmen entzieht das heisse Wasser der Jodstärke das Jod, weil dieses in warmem Wasser leichter löslich ist als in kaltem. Je niedriger daher die Temperatur ist, um so leichter tritt die Bildung der Jodstärke ein und um so empfindlicher ist die Reaktion.

Das Verhalten des Stärkemehls zu Jod ist so charakteristisch, dass man auch bei mikrochemischen Prüfungen davon Gebrauch macht. Will man z. B. nach Abschluss der Vegetationsperiode im Herbste erkennen, in welchen Geweben und Theilen der Zweige, des Stammes und der Wurzeln Stärke abgelagert ist, werden dünne Längs- und Querschnitte derselben unter dem Mikroskop mit Jodlösung befeuchtet, wodurch sich alle stärkemehlführenden Zellen blau färben.

In solchen Fällen, wo die Stärkekörner von Protoplasma eingehüllt sind, müssen die eiweissartigen Stoffe des Protoplasma zuvor durch längeres Liegenlassen der Schnitte in starker Kalilauge ausgezogen werden. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Neutralisiren mit Essigsäure können in den Schnitten die gequollenen Stärkekörner mit Jodlösung erkannt werden.

Um die kleinsten Spuren von Stärke in den Chlorophyllkörnern der Blätter nachzuweisen, wird nach Sachs das Blatt zuerst in starkem Alkohol liegend in der Sonne entfärbt, dann möglichst feine Querschnitte in 1 grossen Tropfen Kalilösung auf dem Objektglase einige Zeit erwärmt, mit Wasser ausgewaschen, mit viel Essigsäure neutralisirt, mehrmals ausgewaschen und endlich verdünnte Jodlösung zugesetzt, wodurch sich die aufgequollenen Körnchen blau färben.

Giesst man auf den Querschnitt von Bäumen (z. B. Eichen), die im

[1]) Um die schnelle Entfärbung des Jodamylums durch Erwärmen zu zeigen, eignet sich nach A. Vogel am besten eine kalt bereitete Lösung von Stärkemehl, wie man sie erhält, wenn man weisse Oblaten mit kaltem Wasser übergiesst und einige Zeit stehen lässt. Je nach der Concentration der Lösung tritt die Entfärbung bei + 72° C. bis zu 90° C. ein. Die blaue Farbe erscheint wieder, wenn man den Glaskolben, in welchem der Versuch ausgeführt worden, in kaltes Wasser eintaucht. Bleibt die Flüssigkeit beim Abkühlen farblos, so wird die blaue Färbung in der Regel durch Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure oder Chlor wieder hervorgerufen.

Winter gefällt wurden, Jodlösung, so färben sich die stärkemehlführenden Markstrahlen und die Parenchymzellen des Splintholzes dunkel blauschwarz, während der übrige Theil der Holzmasse eine gelbe Farbe annimmt. Bei Stämmen, die im Sommer geschlagen werden, erscheint die ganze Fläche des Querschnitts durch Jod mehr oder weniger gelb gefärbt, weil zu dieser Zeit die Markstrahlen und das Parenchym des Holzkörpers keine Stärke enthalten.

Es ist dies ein einfaches Mittel, um im Winter gefälltes Holz (Winterholz) von solchem zu unterscheiden, das im Sommer geschlagen wurde (Sommerholz).

Bringt man 1 Tropfen Jodlösung auf den frischen Schnitt einer Kartoffel (am besten einer gekochten), so färben sich die Stärkekörner ebenfalls blau oder blauschwarz. Verdünnt man Stärkekleister mit viel Wasser, so färbt sich die Mischung auf Zusatz einiger Tropfen Jodlösung sehr schön blau, verliert aber beim Erwärmen ihre Farbe, die beim Erkalten wieder eintritt. Unreife Aepfel oder Birnen werden wegen ihres Stärkegehaltes durch Jodlösung ebenfalls blau; vollkommen gereift zeigen sie diese Reaktion nicht mehr, die Stärke ist verschwunden und in Traubenzucker übergegangen.

Mehl mit Wasser verdünnt, färbt sich auf Zusatz einiger Tropfen Jodlösung dunkelviolett. Schreib- und Druckpapiere werden wegen ihres Stärkegehaltes durch Jodlösung blau gefärbt.[1])

Quantitative Bestimmung der Stärke.

Die quantitative Bestimmung der Stärke auf chemischem Wege gründet sich auf die Eigenschaft derselben, bei längerem Kochen mit verdünnten Säuren in Traubenzucker überzugehen. Aus der Menge des Zuckers wird dann der Stärkegehalt berechnet.

Die Ausführung geschieht in der Weise, dass man 2.5—3 g bei 100—110° getrocknete Stärke oder 3—4 g der getrockneten feingepulverten Substanz (Kartoffeln etc.) in einem Kolben mit verdünnter Salzsäure (20 ccm Salzsäure von 1.125 spec. Gewicht und 200 cc. Wasser) so lange (etwa 3 Stunden) am Rückflusskühler im lebhaft kochenden Wasserbade erhitzt, bis in einer abfiltrirten Probe Weingeist keinen Niederschlag mehr erzeugt, bis also alles Stärkemehl und Dextrin in Traubenzucker umgewandelt ist. Die Flüssigkeit wird dann ab-

---

[1]) Auch bei der Untersuchung von Nahrungsmitteln macht man häufig von diesen Reaktionen Gebrauch. Sind z. B. Wurstwaaren mit Stärkemehl versetzt, so genügt meistens schon das Betupfen einer frischen Schnittfläche mit verdünnter Jodtinktur zur Erkennung desselben. Sicherer ist es, eine Wurstprobe mit wenig Wasser zu kochen und das Wasser nach dem Erkalten auf Stärke zu prüfen. Liegen Würste vor, welche stark gewürzt sind, so ist Vorsicht nöthig, weil auch Gewürze Stärkmehl enthalten. — Ist Milch mit Stärke verfälscht, so kann sie mittelst verdünnter Jodlösung mikroskopisch untersucht werden, oder man setzt zu einer Probe aufgekochter Milch soviel Jodlösung, bis die Flüssigkeit eine gelbe Farbe angenommen hat.

filtrirt, der Rückstand gut ausgewaschen, das Filtrat mit Kali neutralisirt, auf 550 ccm gebracht, der gebildete Traubenzucker nach der Fehling'schen Methode (vergl. Traubenzucker) durch titrirte Kupferlösung bestimmt und aus seiner Menge die Stärke berechnet. 108 Gewichtstheile Traubenzucker entsprechen 99 Gewichtstheilen Stärke (von der Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$).

Bei der quantitativen Bestimmung des Stärkemehlgehaltes der Kartoffeln erhält man nach dieser Methode ein um etwa 1 % (auf die frische Kartoffel berechnet) zu hohes Resultat, weil beim Erhitzen der Kartoffelsubstanz mit verdünnten Säuren nicht nur Stärkemehl, sondern auch andere Bestandtheile der Kartoffeln (Cellulose und Pectinstoffe) zum Theil in Zucker übergeführt werden. Deshalb empfiehlt Märcker zur Bestimmung des Stärkemehlgehaltes der Kartoffeln folgendes Verfahren:[1])

3 g der lufttrockenen, feingepulverten Kartoffeln werden mit 50 ccm Wasser in den bekannten Druckflaschen 4 Stunden lang bei 135—140° C. erhitzt, nach dem Abkühlen auf 90° C. durch ein mit einem Asbestpfropfen versehenes Röhrchen filtrirt und von dem ungelösten Rückstand getrennt, letzterer mit siedendem Wasser ausgewaschen, das Filtrat auf ungefähr 200 ccm gebracht und mit 20 ccm käuflich reiner Salzsäure 3 Stunden in einem kochenden Wasserbade digerirt. Nach dem Abkühlen neutralisirt man vorsichtig mit einer abgemessenen Menge Kalilauge, jedoch so, dass ein kleiner Säureüberschuss bleibt, fügt 7—8 ccm Bleiessig hinzu und füllt auf 500 ccm auf. Vom Filtrat werden 200 ccm mit 50 ccm 1procentiger Schwefelsäure in der Kälte zum Ausfällen des Bleies versetzt. Das nun resultirende Filtrat wird zur Fehling'schen Zuckerbestimmung verwendet, ohne dass ein Neutralisiren des kleinen Säureüberschusses nothwendig wäre.

3. Inulin

wurde bereits 1804 von V. Rose in der Wurzel von Inula Helenium entdeckt. Es ist ein organischer Pflanzenbestandtheil, der in seinem physiologischen Verhalten viel Aehnlichkeit mit Stärkemehl hat und in chemischer Beziehung der Levulose nahe steht.

Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_6H_{10}O_5$ oder richtiger durch $6\,C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_{36}H_{62}O_{31}$ ausgedrückt.

Man findet Inulin als Stellvertreter des Stärkemehls in den Wurzeln und Wurzelstöcken zahlreicher perennirender Pflanzen aus der Familie der Compositen, Campanulaceen, Lobeliaceen, Goodeniaceen und Stylideen. Besonders reichlich trifft man es in der Alantwurzel (Inula Helenium), in den Wurzelknollen der Georginen oder Dahlien (Dahlia variabilis), in den Wurzeln der Cichorie (Cichorium Intybus), des Löwenzahns (Taraxacum officinale), in den Topinamburknollen (Helianthus tuberosus) u. s. w.

Nach G. Kraus (Bot. Ztg. 1875, S. 171) findet es sich auch sehr reichlich in den fleischigen Stämmen der Cacalien und Kleinien, im hol-

[1]) Landw. Versuchs-Stat., 25. Bd., S. 114.

zigen Stamm von Musschia, in den beblätterten Stengeln von Stylidium suffructicosum, in dem kriechenden grünen Stengel von Selliera radicans.

Aus den Dahlienknollen oder aus der Alantwurzel lässt es sich leicht abscheiden und darstellen, indem man die gewaschenen und zerkleinerten Wurzeln mit Wasser kocht, bis in einer Probe des Extrakts durch starken Alkohol kein Niederschlag mehr entsteht; die Flüssigkeit wird dann durch Coliren von den mitgerissenen Fasern befreit und die concentrirte Lösung in einer Kältemischung zum Gefrieren gebracht, wodurch sich das gelöste Inulin ausscheidet. Um es zu reinigen, löst man es in heissem Wasser, filtrirt und bringt es abermals zum Gefrieren. Diese Manipulation wird so lange wiederholt, bis es schön weiss ist.[1])

Bei 100° getrocknet enthält es im Mittel

Kohlenstoff	43.78
Wasserstoff	6.56
Sauerstoff	49.66
	100.00

Ausserdem finden sich als Verunreinigung etwas stickstoffhaltige Substanzen und Spuren von Asche, die aus phosphorsaurem Kalk besteht.

Eigenschaften. Im reinen Zustande ein blendend weisses, dem Stärkemehl ähnliches, geschmack- und geruchloses, sehr hygroskopisches Pulver, das unter dem Mikroskope betrachtet, als eine Aneinanderhäufung von äusserst kleinen Kügelchen erscheint. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, dagegen löst es sich in kochendem ohne Kleisterbildung vollkommen auf; ebenso ist es in absolutem Alkohol ganz unlöslich, sehr wenig löslich in verdünntem Alkohol. Aus heiss gesättigten wässerigen Lösungen scheidet sich der grösste Theil desselben durch Gefrieren aus. Ueberschichtet man eine wässerige Lösung desselben vorsichtig mit starkem (90procentigem) Alkohol und lässt einige Tage ruhig stehen, so erhält man sehr schön ausgebildete sog. Sphärokrystalle, d. h. kugelförmige Gebilde, die aus concentrisch strahligen Theilchen bestehen. Wird der Alkohol mit der wässerigen Lösung vermischt, so scheidet sich das Inulin in Form eines sehr feinen weissen Pulvers aus.

Die wässerige Lösung desselben ist diffusionsfähig und lenkt das polarisirte Licht nach links ab (Unterschied von Stärkemehl). Kiliani fand das specifische Drehungsvermögen einer wässerigen Lösung zu $-36°54'$.

Durch längeres Kochen mit Wasser, viel rascher aber bei Gegenwart von verdünnten Säuren verwandelt es sich leicht in nicht krystallisirbaren Fruchtzucker oder Levulose ($C_6H_{12}O_6$), der auf Zusatz von Hefe leicht in

[1]) H. Kiliani, über Inulin. Gekrönte Preisschrift. München, 1880.

Gährung übergeht. Man kann das Inulin als das Anhydrid der Levulose betrachten, das mit grosser Leichtigkeit sich in das Hydrat, die Levulose, verwandelt.

Durch verdünnte Salpetersäure wird das Inulin oxydirt zu Ameisensäure, Traubensäure, Glycolsäure und Oxalsäure. Mit Jod wird es gelb, nicht blau.

Mikrochemischer Nachweis des Inulins. In inulinhaltigen Knollen, Wurzeln und anderen Pflanzengeweben wird das Inulin dadurch nachgewiesen, dass man nach Sachs[1]) frische Schnitte derselben in 90procentigen Alkohol legt, oder was besser ist, die zu prüfenden Pflanzentheile in grösseren Stücken Tage, Wochen oder Monate lang in Alkohol oder Glycerin liegen lässt. Bilden sich bei dieser Behandlung die charakteristischen Formen der kugelförmigen Sphärokrystalle, an welchen unter dem Mikroskope von der Mitte aus nach der Peripherie hin feine Streifen (Strahlen) zu erkennen sind, so darf man mit Sicherheit auf die Gegenwart von Inulin in den untersuchten Pflanzentheilen schliessen.

Kommt es darauf an, genau die inulinhaltigen Zellen kennen zu lernen, so ist nach Prantl das Trocknen der betreffenden Pflanzentheile zu empfehlen. Hierbei scheidet sich das Inulin ebenfalls in charakteristischen, leicht erkennbaren Formen ab,[2]) für die noch ihr Verhalten zu kaltem und heissem Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren bezeichnend ist.

4. Lichenin (Flechtenstärke).

Die Zellmembranen fast aller Flechten sind von einem eigenthümlichen Körper durchdrungen, der den Namen Lichenin erhielt und dessen Zusammensetzung ebenfalls durch die Formel $C_6H_{10}O_5$ ausgedrückt wird. Besonders reich daran ist das isländische Moos und das Rennthiermoos; ersteres enthält über 40 %.

Das sog. isländische Moos ist eine Flechte (Cetraria islandica), die auf dürren Haiden, in lichten sandigen Nadelwäldern zwischen Haidekraut, Moos etc. in allen gebirgigen Gegenden Mitteleuropas (im Riesengebirge, im Harz, Thüringer Wald, Fichtelgebirge), dann in grosser Ueppigkeit auf Island, in Schweden und Norwegen vorkommt. Sie wird von den ärmeren Bewohnern Islands zu Mehl zerrieben als Nahrungsmittel, entweder allein oder mit Getreide- und Kartoffelmehl vermischt, benutzt, und findet in der Medicin für Brustleidende Anwendung.

---

[1]) Sachs, Botanische Zeitung, 1864, S. 85; Nägeli und Schwendener, das Mikroskop, Leipzig 1867, S. 514.

[2]) Prantl, neues Repertorium für Pharmacie, 19. Bd.

Die Rennthierflechte oder das Rennthiermoos, Hungermoos (Cladonia rangiferina), bildet auf Haideboden, auf dürrem Sandboden, wo kaum mehr eine Pflanze vegetiren kann, oft grosse Rasen; im Norden gewährt sie den grossen Rennthierheerden ein nahrhaftes Futter, welches von den Thieren selbst unter dem Schnee hervorgescharrt wird.

Kocht man zerkleinertes isländisches oder Rennthiermoos mit Wasser, so löst sich das Lichenin auf, hat aber die Eigenthümlichkeit, beim Erkalten der Lösung zu einer durchscheinenden, farblosen, kleisterähnlichen Gallerte zu erstarren. In kaltem Wasser quillt es nur auf, in Alkohol und Aether ist es unlöslich, hat in seinem Verhalten überhaupt viel Aehnlichkeit mit den Pflanzenschleimen. Das mit kaltem Wasser aufgequollene Lichenin färbt sich durch Jod blau.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren lassen sich die Kohlenhydrate des Rennthiermooses und des isländischen Mooses leicht in gährungsfähigen Zucker überführen und aus diesem durch Gährung Alkohol oder Branntwein gewinnen.

5. Dextrin-Gruppe.

Unter dem Collectivnamen Dextrin versteht man verschiedene mit Cellulose isomere Körper, die als Zwischenprodukte bei der Umwandlung von Stärke in Zucker gebildet werden und auch die Formel $C_6H_{10}O_5$ haben. Biot und Persoz machten zuerst die Beobachtung, dass beim Kochen der Stärke mit verdünnter Schwefelsäure sich eine Substanz bildet, welche die Ebene des polarisirten Lichts stark nach rechts dreht, und nannten sie daher Dextrin (von dextrum, rechts). Dieselbe Substanz entsteht unter gleichzeitiger Bildung von Zucker (Maltose) durch Einwirkung der im Malze enthaltenen Diastase auf Stärkemehl (S. 209).

Da auch in Pflanzensäften Stärke durch Einwirkung diastatischer Fermente häufig in Zucker umgewandelt wird, so findet sich das bei dieser chemischen Metamorphose als Mittelglied auftretende Dextrin auch in vielen Pflanzensäften in geringer Menge vor, wie in keimenden Kartoffeln, keimenden Samen, Zwiebeln, dann im Frühjahrssaft der Bäume, in jungen Trieben u. s. w. [1])

Verschiedene Modifikationen des Dextrins (Dextrin-Arten).

Walter Nägeli [2]) hat nachgewiesen, dass sich beim Behandeln von Stärke mit verdünnten Säuren verschiedene der Stärke näher oder entfernter stehende

[1]) Dextrin ist auch schon im Blute der Pflanzenfresser nachgewiesen worden und findet sich in beträchtlicher Menge im Pferdefleische.

[2]) W. Nägeli, Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe, Leipzig 1874.

Dextrine bilden; er unterscheidet: Amylodextrin I, Amylodextrin II, Achroodextrin und Erythrodextrin.

Amylodextrin I. Lässt man verdünnte Salzsäure auf Stärkemehl 2 bis 4 Monate in der Weise einwirken, wie es auf S. 199 beschrieben wurde, so findet sich diese Dextrin-Art in dem mit Jod gelb werdenden Rückstand, vermengt mit den unveränderten Hüllen der Stärkekörner. Zur Reindarstellung desselben entfernt man von dem Rückstand die Säure durch öfteres Decantiren mit Wasser und Alkohol, bis sich keine Salzsäure mehr nachweisen lässt. Die zwischen Papier gepressten und getrockneten Körner löst man dann in kochendem Wasser auf, filtrirt und scheidet aus dem Filtrat, am besten durch Gefrierenlassen, die gelöste Substanz aus. Man erhält auf diese Weise das Amylodextrin I als krystallinische Substanz, die unter dem Mikroskop betrachtet scheinbar aus kreisrund aussehenden Körnern besteht, die sich aber beim Bewegen der Flüssigkeit als flache, runde Scheibchen darstellen.

Das Amylodextrin II findet sich bei dem erwähnten Versuche in der über dem Rückstande stehenden sauren Flüssigkeit, aus der es sich auf Zusatz von Alkohol ausscheidet. Um es zu gewinnen, wird die Flüssigkeit nach der Filtration mit dem 4—5fachen Volumen 93procentigen Alkohols versetzt, der weisse Niederschlag zur Reinigung auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol gewaschen, hierauf in Wasser gelöst und die Lösung zum Gefrieren gebracht, wobei sich das Amylodextrin II ebenfalls in krystallinischen flachen Scheibchen abscheidet, die aus Aggregaten vieler nadelförmiger Krystalle bestehen.

Diese beiden Amylodextrine krystallisiren gleich, sind in kaltem Wasser schwer, in kochendem leicht löslich; ihre wässerigen Lösungen sind nicht diffusionsfähig und lenken die Ebene des polarisirten Lichtes stark nach rechts ab. W. Nägeli fand das Drehungsvermögen $\alpha = + 171^0$.

Lässt man ihre wässerigen Lösungen gefrieren, so scheiden sie sich in krystallinischen Scheibchen aus.

Die Elementaranalyse ergab für beide die Formel $6\ C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_{36}H_{62}O_{31}$. Nur durch ihr Verhalten zu Jod unterscheiden sich die beiden Amylodextrine von einander: Amylodextrin I wird in seiner durch Erwärmen hergestellten wässerigen Lösung durch einen hineingelegten Jodkrystall blauviolett, Amylodextrin II dagegen rothviolett gefärbt. Dies hat zu der Vermuthung geführt, dass diese beiden Dextrine nicht aus einer Verbindung bestehen, sondern aus zwei verschiedenen Substanzen zusammengesetzt sind, von denen die eine durch Jod violett, die andere roth gefärbt wird. In der That ist es W. Nägeli gelungen, beide Amylodextrine in eine mit Jod sich nur violett und in eine mit Jod sich nur roth färbende Substanz zu zerlegen. Amylodextrin I enthält mehr von der sich violett färbenden Modification, während in II das rothfärbende Amylodextrin vorwiegt.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren gehen beide Amylodextrine schnell in Zucker (Glycose) über, langsamer durch Alkalien.

Achroodextrin und Erythrodextrin unterscheiden sich von den Amylodextrinen dadurch, dass sie auch in kaltem Wasser vollkommen löslich sind und sich aus der Lösung durch Gefrieren nicht ausscheiden; beide werden aus ihren Lösungen durch Alkohol oder durch Abdampfen stets amorph erhalten. Ihre Lösungen lenken den polarisirten Lichtstrahl ebenfalls stark nach rechts ab, doch wohl geringer als die Amylodextrine.

Das Achroodextrin entsteht aus den übrigen Dextrinarten vor ihrer Umwandlung in Zucker, und ist in der durch längere Einwirkung verdünnter Salzsäure auf Stärkemehl sich bildenden Flüssigkeit zu der Zeit enthalten, wo diese mit Jod nicht mehr gefärbt wird. Neutralisirt man sie mit Kalkmilch und zuletzt mit Calciumcarbonat, dampft nach dem Filtriren auf ein kleines Volumen ein und setzt Alkohol zu, so erhält man einen Niederschlag, der durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt, schliesslich mit absolutem Alkohol entwässert und über concentrirter Schwefelsäure getrocknet wird.

Das Achroodextrin erscheint als weisses Pulver, dessen Lösung durch Jod nicht mehr gefärbt wird. Deshalb wurde dieses Dextrin von Brücke „Achroodextrin“ (ἄχροος, ohne Farbe) genannt.

Das Erythrodextrin, der Hauptbestandtheil des Dextrins des Handels, ist darin neben Achroodextrin enthalten und entsteht bei der Bereitung des Dextrins aus Stärke. Vom Achroodextrin unterscheidet es sich dadurch, dass seine wässerige Lösung durch Jod roth gefärbt wird. Darauf bezieht sich der Name Erythrodextrin (ἐρυθρός, roth).[1])

Lässt man Diastase bei einer Temperatur von 70° auf Stärke einwirken, so findet sich in dem verzuckerten Gemisch neben Erythrodextrin noch ein Dextrin, welches A. Herzfeld Maltodextrin nennt. Dasselbe ist in verdünntem Alkokol leicht löslich und kann auf diese Weise von Erythrodextrin getrennt werden. Es ist gährungsfähig und hat wahrscheinlich die Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$.

Fabrikmässige Bereitung von Dextrin oder Stärkegummi. Um Dextrin oder Stärkegummi im Grossen auf trockenem Wege zu erhalten, wird Kartoffelstärke entweder in Cylindern von Eisenblech bei einer Temperatur von 212—275° C. geröstet, oder man befeuchtet die Stärke mit sehr verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure, trocknet die Masse und röstet sie bei 110—120°.

Das nach der ersten Methode dargestellte Dextrin (Röstgummi oder Leiokom) ist unrein und enthält noch mehr oder weniger Stärke, das nach

---

[1]) F. Musculus u. Arthur Meyer nehmen auf Grund ihrer jüngsten Versuche an, dass die Erythrodextrine Gemische von löslicher Stärke und reinen Dextrinen sind, welche letztere sich durch Jod nur mehr oder weniger gelbbraun färben (Zeitschrift für physiolog. Chemie, 4. Bd., S. 451). Die Ausdrücke Erythrodextrin und Achroodextrin hätten dann ihre Bedeutung verloren.

dem zweiten gewöhnlichen Verfahren erzeugte Produkt ist reiner und enthält hauptsächlich Erythrodextrin neben Achroodextrin und etwas Zucker (Glycose). Um auf nassem Wege die Stärke durch Diastase in Dextrin zu verwandeln, werden 5 Theile Gerstenmalz in 100 Theilen Wasser von 30—40° ausgezogen, dann 100 Theile Stärke zugesetzt und so lange auf 60—70° erwärmt, bis Jod eine Probe nicht mehr blau färbt. Die Masse wird dann rasch auf 100° erhitzt, um die Diastase unwirksam zu machen, man lässt die Flüssigkeit absetzen und verdampft zur Trockne. Das nach der einen oder anderen Methode bereitete Dextrin enthält immer Zucker beigemengt; um es davon zu reinigen, löst man es in wenig Wasser, fällt dann mit Alkohol aus, in welchem Traubenzucker löslich ist, und wiederholt das Lösen und Fällen einige Mal. Besser lässt sich der Zucker aus dem Dextrin entfernen durch Kochen der gelösten Substanz mit Kali und Kupfersulfat (alkalischer Kupferlösung), bis keine weitere Reduktion des Oxyds, d. h. keine Ausscheidung von rothem Kupferoxydul mehr stattfindet. Aus der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit kann man das Erythrodextrin und Achroodextrin mit Alkohol fällen.

Dextrin (Achroodextrin und Erythrodextrin) bildet einen wesentlichen Bestandtheil des Malzes und geht neben Zucker in das Bier über, dessen klebende Beschaffenheit durch gelöstes Dextrin bedingt wird.

Eigenschaften des käuflichen Dextrin.

Dextrin ist eine dem arabischen Gummi sehr nahe stehende und ähnliche Substanz; im reinen Zustande bildet es farblose, gummiartige, amorphe Massen, oder ein fast weisses, schwach gelblich gefärbtes Pulver, das sich in kaltem Wasser vollständig löst und ähnlich wie arabisches Gummi eine schleimige und klebende Flüssigkeit bildet. Versetzt man diese Lösung reichlich mit starkem Alkohol, so tritt eine milchige Trübung ein, indem sich das in Alkohol unlösliche Dextrin als weisses Pulver ausscheidet.[1]) Die wässerige Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab (spec. Drehungsvermögen + 138.7). Von Jod wird die Lösung weinroth bis bräunlichroth gefärbt.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren oder durch Einwirkung von Diastase, Speichel, Galle u. s. w. wird es unter Aufnahme von Wasser vollständig in Traubenzucker (Glycose) übergeführt, wobei das Erythrodextrin zunächst in Achroodextrin und dieses erst in Glycose sich verwandelt.

Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure liefert Dextrin dieselben Produkte wie die Stärke und der Traubenzucker, nämlich Oxalsäure und Zuckersäure, aber keine Schleimsäure (Unterschied von Gummi).

---

[1]) Durch Zusatz von Alkohol lässt sich Dextrin auch im Bier nachweisen.

Alkalische Kupferlösung oder Fehling's Lösung (vergl. Traubenzucker) wird von unverändertem Dextrin bei gewöhnlicher Temperatur nicht reducirt, erst beim Kochen wird unter dem Einfluss der stark alkalischen (natronhaltigen) Lösung Dextrin in reducirenden Zucker (Glycose) umgewandelt und rothes Kupferoxydul ausgeschieden.[1]) Eine Lösung von neutralem Kupferacetat, die mit wenig Essigsäure angesäuert ist[2]), wird durch Dextrin nicht oder erst nach längerem Kochen, durch Glycose schon nach kurzem Kochen reducirt. Maltose verändert diese Lösung nicht. Man kann durch dieses Verhalten Dextrin, Glycose und Maltose von einander unterscheiden und das Dextrin neben Glycose oder Maltose quantitativ bestimmen (Barföd).[3])

Nach Barföd, Reischauer u. A. ist reines Dextrin durch Bierhefe direkt vergährbar und zerfällt sehr langsam in Kohlensäure und Alkohol, ohne dass vorher Glycose gebildet wird; Musculus u. A. nehmen an, dass Dextrin für sich nicht gährungsfähig sei, wohl aber wenn es, wie in der Bierwürze, mit Zucker versetzt ist.

Als wohlfeiles Ersatzmittel des theuereren arabischen Gummi's findet Dextrin in der Technik vielfache Verwendung zum Verdicken von Beizen, zum Drucken von Tapeten, zum Appretiren und Steifen von Zeugen, zum Leimen von Papier, zum Glaciren von Karten u. s. w.

Ein dem Dextrin sehr ähnliches Kohlenhydrat ist das

Sinistrin, $C_6H_{10}O_5$, welches kürzlich von O. Schmiedeberg in den für medicinische Zwecke im Handel vorkommenden Meerzwiebeln (Urginea Scilla) nachgewiesen wurde.[4]) Es ist darin neben Zucker in so reichlicher Menge enthalten, dass es den grössten Theil der Trockensubtanz bildet und jedenfalls ähnlich wie Stärkemehl, Inulin, Zucker etc. die Rolle eines Reservestoffes spielt. G. Kühnemann hat diesen Körper neben Zucker auch in der ungekeimten Gerste nachgewiesen.

Es ist ein weisses Pulver oder besteht aus bröckligen Massen; löst sich in Wasser sehr leicht auf, ist aber in absolutem Alkohol unlöslich. Die wässerige Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links, und beim Erwärmen mit verdünnten Säuren bildet sich nicht Glycose, sondern ein linksdrehender Zucker

---

[1]) Das Reductionsvermögen des Dextrins lässt sich durch folgenden Versuch nachweisen: Versetzt man einige Cubikcentimeter einer verdünnten Kupfervitriollösung mit einem Ueberschuss von Dextrin in Wasser, dem man einige Tropfen einer Kali- oder Natronlösung beigefügt hatte, und erhitzt das Ganze zum Sieden, so scheidet sich in wenigen Augenblicken alles Kupfer in Gestalt eines prachtvoll zinnoberroth aussehenden Kupferoxyduls aus.

[2]) 1 Theil krystall. neutrales Kupferacetat wird in 15 Theilen Wasser gelöst und 200 ccm dieser Lösung mit 5 ccm Essigsäure (mit 38 % wasserfreier Säure) versetzt. (Barföd's Lösung).

[3]) Bei der Ausführung des Versuchs darf man nur wenige Tropfen Kupferlösung zusetzen und nur einen Augenblick aufkochen, damit die freie Essigsäure nicht verdampft.

[4]) Hoppe-Seyler, Zeitschr. für physiol. Chemie, 3. Bd., S. 112.

(daher der Name Sinistrin, von sinister, links), der zum grössten Theil aus Levulose besteht (Unterschied von Dextrin).

6. Die Gummiarten.

Mit dem allgemeinen Namen Gummi bezeichnet man mehrere im Pflanzenreich sehr verbreitete, dem arabischen Gummi im Aussehen ähnliche Kohlenhydrate, die mit der Cellulose und der Stärke isomer sind, und deren Zusammensetzung auch durch die Formel $C_6H_{10}O_5$ oder $C_{12}H_{20}O_{10}$ ausgedrückt wird.

Allgemeiner Charakter. Sämmtliche Gummiarten sind amorphe, nicht organisirte Substanzen (Colloide), die sich in Wasser entweder zu einer schleimigen klebenden Flüssigkeit auflösen, oder darin zu einem klebenden dicken Schleim aufquellen. In Alkohol sind sie vollkommen unlöslich; durch Kochen mit verdünnten Säuren gehen sie in Traubenzucker über.

Diastase ist ohne Einwirkung, ebenso können sie alkalische Kupferlösung nicht reduciren. Besonders charakteristisch ist für die eigentlichen Gummiarten, dass sie beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure in Folge von Oxydation neben Oxalsäure Schleimsäure geben. Im physikalischen Verhalten haben die Gummiarten viel Aehnlichkeit mit Dextrin. Da dieses aber beim Behandeln mit Salpetersäure keine Schleimsäure, sondern Oxalsäure und Zuckersäure liefert, so rechnen wir diese Verbindung nicht zu den Gummiarten.

Vorkommen in den Pflanzen. In geringer Menge kommt irgend eine Gummiart wohl in allen Pflanzen und Pflanzentheilen vor. Bis jetzt ist Gummi nur als Bestandtheil der Zellmembran, nicht im Zellsafte aufgefunden worden. In der Rinde vieler Bäume und Sträucher ist Gummi oft in so reichlicher Menge angehäuft, dass es in Gestalt einer zähen Masse von selbst ausfliesst und an der Luft zu einem spröden amorphen Körper erstarrt, wie wir dies an unseren Kirsch- und Pflaumenbäumen wahrnehmen. Im Holzkörper tritt Gummi seltener und dann hauptsächlich nur im jungen Holze in kleinen Mengen auf.

Bildung von Gummi in den Pflanzen. Nach den übereinstimmenden Beobachtungen verschiedener Forscher entstehen sämmtliche Gummiarten vorzugsweise in der Rinde, dann im Holze wahrscheinlich durch successive Verflüssigung (Desorganisation) der Zellwände einzelner Gewebe. Man kann somit das Gummi als ein Umwandlungsprodukt oder als einen Abkömmling der Cellulose betrachten,

ähnlich wie Holz und Kork. Für den Traganth ist durch die Untersuchungen von H. v. Mohl sicher gestellt, dass derselbe durch chemische Metamorphose der Mark- und Markstrahlenzellen entsteht; es lassen sich in dieser Gummiart noch die Strukturverhältnisse der Parenchymgewebe nachweisen, aus denen es hervorgegangen ist. Später hat Wigand gefunden, dass auch das Kirschgummi ein Produkt chemischer Metamorphose von Zellgeweben ist und dass in erster Linie in der Rinde, in zweiter Linie im Holzkörper einzelne Gewebepartien (Gefässwände und Holzparenchym) sich in Gummi umsetzen.[1]) Im Gegensatz zu den Ansichten der deutschen Beobachter hält der franz. Forscher Prillieux das Kirschgummi nicht für ein Desorganisationsprodukt der Zellen und Gefässwände, sondern für ein Umwandlungsprodukt der Stärkekörner.

Für die Lebensvorgänge der Pflanzen scheint Gummi keine Bedeutung mehr zu haben, es gehört weder zu den Reservestoffen, noch dient es zur Neubildung von Zellen oder anderen Pflanzenbestandtheilen, und kann deshalb als ein Auswurfstoff (Secret) der Pflanzen angesehen werden.

Specielle Betrachtung der Gummiarten. Man theilt die Gummiarten am zweckmässigsten ein in

A. In Wasser lösliche Gummiarten: Arabin und Gährungsgummi oder Dextran.

B. Mit Wasser nur schleimig aufquellende Gummiarten: Cerasin, Bassorin und Pflanzenschleime.

A. In Wasser lösliche Gummiarten.

1. Arabin.

$C_{12}H_{22}O_{11}$ oder $2\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$.

Dieser Körper bildet den Hauptbestandtheil des arabischen Gummi's, das im Handel in verschiedenen Sorten vorkommt (afrikanisches-, Senegal-, Cap- und australisches Gummi) und von mehreren in Aegypten, Nubien, Arabien, am Cap der guten Hoffnung, in Senegambien und in Australien wildwachsenden Akazienarten (Acacia Verek, Acacia arabica und gummifera etc.) stammt, aus deren Rinden es freiwillig ausfliesst und an der Luft zu glasglänzenden spröden Massen erhärtet. Arabin bildet auch einen Bestandtheil des Kirsch- und Pflaumengummi's, dann der sogenanten Gummiharze, und Scheibler hat es in den Zuckerrüben (Rübengummi) nachgewiesen.

[1]) Wiesner, die technisch verwendeten Gummiarten, Harze und Balsame. Erlangen, Ferd. Enke. 1869.

Das Arabin ist eine Verbindung einer Säure, der Arabinsäure, mit Kalk und Kali und besteht vorwiegend aus arabinsaurem Kalk. Nach dem Verbrennen hinterlässt es etwa 3—4 % Asche, welche hauptsächlich aus Calciumcarbonat und etwas Kaliumcarbonat zusammengesetzt ist.[1])

Neben Arabin enthält arabisches Gummi etwas Krümelzucker (0.36 bis 0.40 %), Spuren von Farbstoffen, noch einige nicht näher bekannte organische Substanzen und 12—17 % Wasser.

Um die Arabinsäure aus dem Gummi arabicum zu isoliren, bereitet man sich mit kaltem Wasser einen möglichst dicken Schleim, colirt denselben, setzt Salzsäure oder Essigsäure bis zu stark saurer Reaction hinzu und fällt die Arabinsäure mit Alkohol. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation gelingt es, das Arabin möglichst rein zu erhalten.[2])

Eigenschaften. Das arabische Gummi bildet meist blassgelbliche oder weingelbe, durchsichtige, glasglänzende, amorphe, erbsen- bis haselnussgrosse Körner von muschligem Bruche. In kaltem Wasser löst es sich zu einer klaren, klebrigen, sauer reagirenden Flüssigkeit auf, welche den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenkt (Unterschied von Dextrin[3]) Wie alle Gummiarten ist auch arabisches Gummi in Alkohol vollständig unlöslich. Man hat daher im Alkohol ein Mittel, um aus Lösungen das Gummi zu fällen und abzuscheiden.

Mit Basen und mit Metallen kann sich arabisches Gummi wegen seines Gehaltes an Arabinsäure zu Salzen verbinden. Basisch essigsaures Blei (Bleiessig) erzeugt in den verdünntesten Lösungen desselben einen weissen Niederschlag von arabinsaurem Blei. Da Dextrin durch Bleiessig nicht gefällt wird, so ist dies zugleich ein Mittel zur Unterscheidung dieser beiden einander sehr ähnlichen Körper. Auf Zusatz einiger Tropfen Eisenchloridlösung entsteht in Lösungen von arabischem Gummi ein Niederschlag, der aus einer Verbindung von Eisenoxyd mit Arabinsäure besteht, während Dextrin durch Eisenchlorid nicht niedergeschlagen wird, sondern in Lösung bleibt, aus welcher es sich durch Zusatz seines acht- bis zehnfachen Volumens Weingeist abscheidet.

---

[1]) Da arabisches Gummi Kalk gebunden enthält, so wird die Lösung desselben auf Zusatz von Oxalsäure trübe, während eine Dextrinlösung ziemlich klar bleibt (Zeitschr. f. analyt. Chem. 11. Bd. S. 350).

[2]) Sachsse, die Chemie der Farbstoffe, Kohlenhydrate etc. 1877.

[3]) Gummilösungen benutzt man bekanntlich häufig als Kleb- und Bindemittel, zum Glänzendmachen von Papier, in Färbereien zum Verdicken der Farben und Beizen u. s. w.

Für die Gummirung der Deutschen Reichs-Briefmarken braucht man in der Staatsdruckerei in Berlin täglich nicht weniger als einen Centner arabisches Gummi.

Man kann die Klebkraft einer concentrirten Gummilösung verstärken, wenn man auf 250 g derselben 2 g gelöstes Aluminiumsulfat zusetzt. Dieser „vegetabilische Leim“ lässt sich auch als Kitt für Glas, Porcellan etc. benutzen.

Ausserdem findet Gummi zur Bereitung der Dinte und in der Medicin Anwendung. In der Dinte wird durch Gummi der Farbstoff (gerbsaures und gallussaures Eisenoxydoxydul) suspendirt (schwebend) erhalten.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert reine Arabinsäure eine krystallisirbare Zuckerart, die von Scheibler 1868 entdeckt und später mit dem Namen Arabinose belegt wurde. Arabisches Gummi erzeugt neben Arabinose noch beträchtliche Mengen eines nicht krystallisirbaren Zuckers. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure liefert Gummi arabicum Schleimsäure, Zuckersäure und Oxalsäure.

Modificationen der Arabinsäure. Wird Arabinsäure bei 100° längere Zeit getrocknet, so verwandelt sie sich in eine unlösbare Modification, in Metarabinsäure oder Metarabin, welche eine glasartig durchsichtige Masse bildet, die in Wasser unlöslich ist und damit nur froschlaichartig aufquillt.

Auch durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure geht lösliche Arabinsäure in die unlösliche Metarabinsäure über. Giesst man syrupdicke Gummilösung zu dieser Säure und lässt die aufschwimmende Schicht längere Zeit damit in Berührung, so wird dieselbe nach Fremy in eine selbst in siedendem Wasser unlösliche Membran verwandelt.[1])

Die Metarabinsäure findet sich in den Rüben und kommt nach Fremy als unlöslicher metarabinsaurer Kalk (Cerasin) im Kirsch- und Pflaumengummi vermischt mit löslichem arabinsaurem Kalk (Arabin) vor.

Aus dem Pressrückstand von Möhren und Runkelrüben hat E. Reichard durch Behandeln mit sehr verdünnter (einprocentiger) Salzsäure eine Substanz abgeschieden, welche er Parabin nannte. Von der Arabinsäure unterscheidet sich diese Verbindung dadurch, dass sie neutral reagirt, durch Alkalien aus der sauren Lösung gefällt und durch Säuren nicht in Zucker umgewandelt wird. Die jetzt in grosser Masse unter dem Namen Agar-Agar in den Handel kommende, aus China stammende Pflanzengallerte besteht aus Parabin.

2. *Gährungsgummi oder Dextran.*

$C_6H_{10}O_5$

Diese Gummiart bildet sich bei der Milchsäuregährung neben Milchsäure, Mannit und anderen Substanzen. Scheibler hat sie ferner in jener gallertartigen, dem Froschlaich ähnlichen Substanz nachgewiesen, welche sich in Zuckerfabriken häufig bei Verarbeitung unreifer Rüben aus dem Saft ausscheidet[2]); endlich entsteht dieses Gummi nach Scheibler bei der schleimigen Gährung des Rübensaftes durch Zersetzung des Zuckers.[3])

Reines Dextran oder Gahrungsgummi bildet einen weissen amorphen Körper, der sich in Wasser leicht zu einer klebrigen Flüssigkeit auflöst, aus der er durch Alkohol als eine fadenziehende, elastische Masse gefällt wird. Die Lösung reagirt neutral und lenkt den polarisirten Lichtstrahl sehr stark nach rechts ab (spec. Drehungsvermögen $\alpha = +223°$). Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht es in Traubenzucker über.

---

[1]) Sachsse, a. a. O. S. 172.

[2]) Chem. Centralblatt 1875. S. 164.

[3]) Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft, 6. Bd. S. 261.

In concentrirten Lösungen bringt Bleiessig einen voluminösen kleisterartigen Niederschlag hervor, alkalische Kupferlösung bewirkt in mässig concentrirten Lösungen einen hellblauen, schleimigen, durch Schütteln sich zusammenballenden Niederschlag.

Die froschlaichähnliche gallertartige Substanz, welche sich oft aus dem Safte unreifer Zuckerrüben ausscheidet (die sog. Rüben-Gallerte), ist nach neueren Untersuchungen von Thieghem (Centralbl. f. Agr.-Chemie, 9. Jahrg., S. 337) ein pflanzliches Gebilde, von ihm Leuconostoc mesenteroides genannt. Diese Pflanze entwickelt sich im Rübensafte unter Beihülfe des gelösten Sauerstoffs, invertirt den Rohrzucker des Saftes, d. h. verwandelt ihn in Trauben- und Fruchtzucker. Eben deshalb, weil er ein so sehr wirksames Invertirungsmittel bildet, ist der Leuconostoc ein so schlimmer Feind der Zuckerindustrie.

B. Mit Wasser nur aufquellende Gummiarten.

1. Cerasin.

Ein mit Arabin wahrscheinlich identischer Körper, der einen wesentlichen Bestandtheil des Kirschgummi's bildet, welches in der Rinde und im Holze unserer Kirsch-, Pflaumen-, Pfirsich-, Aprikosen- und Mandelbäume sich bildet, aus der Rinde des Stammes und der Zweige derselben von selbst ausfliesst und zu einer gelblich bis braun gefärbten, glasglänzenden Masse erhärtet.[1])

Cerasin besteht wie das Arabin aus einer Verbindung einer Säure (Metarabinsäure) mit Kalk, ist in Wasser und Alkohol unlöslich, quillt aber nach langem Rühren in Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit auf. Es ist im Kirschgummi noch mit wechselnden Mengen von Arabin vermengt. Meistens findet sich im Kirschgummi noch etwas Traubenzucker,

---

[1]) Nicht selten fliesst am Stamm und den Zweigen unserer Steinobstbäume Gummi in grosser Menge aus; zugleich findet man das Gewebe unter den Ausflussstellen zerstört und man kann beobachten, dass diese Zerstörung alljährlich weiter um sich greift, bis endlich der Ast oder der ganze Stamm abstirbt. Diese für unser Steinobst so gefährliche Krankheitserscheinung wird als „Gummifluss" bezeichnet. In den kranken Bäumen sind viele Gefässe, dann die Intercellularräume zwischen den Zellen mit Gummi erfüllt. Sorauer erklärt die Ursache des Gummiflusses in folgender Weise: Wenn an unserem Steinobst viele Knospen durch den Frost getödtet worden sind und der sonst kräftige auf gutem Boden stehende Baum im Frühjahr zur Vegetation angeregt wird, so wird die in Form von Stärke im Mark und in den Markstrahlen aufgespeicherte Reservenahrung gelöst. Aber die Orte, an denen ein Theil der Nahrung verwendet werden soll, die Knospen sind zerstört, in Folge dessen bleibt vorzugsweise der den neuen Jahresring zu bilden bestimmte Cambiumring übrig, der die ganze gelöste Nahrung verwendet. Die überreichlich zuströmende Nahrung zum Cambium erzeugt dann stellenweise überreichliche Zellenbildung. Dieses Gewebe, das statt des normalen dickwandigen Holzes gebildet wird, ist dünnwandiger und verfällt alsbald der Gummibildung. Als Mittel gegen den Gummifluss empfiehlt sich das Ausschneiden der gummosen Wunden bis auf das gesunde Holz und das Versetzen des Baumes in einen schlechteren Boden (Landw. Centralbl. 1876, S. 99). Nach Ansicht einiger Forscher soll ein sich häufig am Holzschwamm der Pflaumen- und Kirschbäume zeigender Pilz (Polyporus igniarius) die Ursache der Krankheit sein.

Gerbsäure und Farbstoffe. Uebergiesst man Kirschgummi mit Wasser und lässt es längere Zeit stehen, so löst sich das Arabin auf, während das Cerasin in Form einer aufgequollenen gallertartigen Masse zurückbleibt. In heissem Wasser löst sich jedoch Kirschgummi ziemlich leicht auf. Wird die Lösung colirt, mit Essigsäure oder mit Schwefelsäure angesäuert und dann mit überschüssigem Alkohol versetzt, so scheidet sich die Säure des Kirschgummi's (fast frei von Kalk und anderen Metalloxyden) aus. Durch wiederholtes Lösen, Ansäuern und Ausfällen kann man die Säure des Kirschgummi's als einen feinflockigen, weissen Niederschlag erhalten, der mit Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wird. Sie bildet eine weisse, amorphe Masse, die sich frisch ausgefällt leicht in Wasser zu einem Schleime löst, nach dem Trocknen aber nur aufquillt. Die Lösung röthet Lakmus schwach und dreht den polarisirten Lichtstrahl nach links. Als Säure vermag sie sich natürlich mit Metalloxyden zu Salzen zu verbinden.

Wie alle echten Gummiarten liefert auch die Säure des Kirschgummi's beim Behandeln mit Salpetersäure Schleimsäure. Durch längeres Kochen mit verdünnter ($2^1/_2$—5 %) Schwefelsäure im Wasserbade entsteht nach E. Martin's Beobachtungen neben unkrystallisirbarem Zucker Arabinose, dieselbe krystallisirbare Zuckerart, welche auch arab. Gummi mit verdünnter Schwefelsäure liefert. Lässt man die Säure auf Kirschgummi kürzere Zeit einwirken, so erhält man einen Zucker, den Martin als Cerasinose bezeichnet,[1]) der aber durch weitere Einwirkung von Säuren in Arabinose übergeht.

Da die Zersetzungsprodukte des Kirschgummi's und arabischen Gummi's gleich sind und auch in ihrem sonstigen Verhalten grosse Uebereinstimmung herrscht, so dürften Cerasin und Arabin identische Verbindungen sein.

2. *Bassorin*

ist der wesentlichste Bestandtheil des Traganthgummi's, das aus dem Stamme des in Griechenland, in Kleinasien und Persien vorkommenden Traganthstrauches (Astragalus creticus und Parnassii) ausfliesst, — ferner des Bassoragummi's, einer von einigen Akazienarten abstammenden Gummiart.

Traganthgummi, ein Gemenge von Bassorin mit Arabin, kommt im Handel in Gestalt wurmförmiger oder blätteriger Stücke vor, die hornartig durchscheinend und von gelblichweisser Farbe sind. Der eine Bestandtheil desselben, das Bassorin, ist in kaltem Wasser unlöslich, quillt aber in kochendem Wasser zu einem dicken trüben Schleim auf, während das Arabin in Wasser löslich ist.

Auf Zusatz von viel Wasser bildet Traganthschleim einen unlöslichen Bodensatz und eine klare Flüssigkeit, aus der man durch Eindampfen das Gummi als

[1]) Sachsse, phytochem. Untersuchungen, 1880. S. 76.

eine farblose, glasartige Masse erhält. Alkohol schlägt aus dieser Flüssigkeit das Gummi in Flocken nieder. Der unlösliche Bodensatz besteht aus Zellen, die theils zerrissen, theils unverletzt sind. Kupferoxyd-Ammoniak löst den ganzen Bodensatz schnell auf.[1])

Ausser Arabin und Bassorin enthält der Traganth noch Stärkekörner, Cellulose, Zucker, eine färbende Substanz und Mineralstoffe (2—3 %).

Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure geht Traganth in Schleimsäure und Oxalsäure über. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert das Arabin im Traganth einen krystallisirbaren Zucker (Arabinose), das Bassorin, aber einen Zucker, der nicht krystallisirt, sondern syrupförmig bleibt.

Traganthgummi findet in Conditoreien und Apotheken, dann zum Appretiren von Seidenwaaren und Spitzen Verwendung.

3. *Pflanzenschleim.*

In den Blättern der Malven, in der Eibisch- und Schwarzwurzel, in den Membranen der Oberhautzellen des Lein-, Floh-, Klee- und Quittensamens, im Salep (den Knollen verschiedener Orchisarten) findet sich in reichlicher Menge eine Substanz, die als „Pflanzenschleim“ bezeichnet wurde, weil sie gleich dem Bassorin und Cerasin in kaltem Wasser stark aufquillt und einen zähen, dicklichen, fadenziehenden Schleim bildet, der in kochendem Wasser sich scheinbar löst.

Diese Substanz gehört selten dem Zellinhalt an, sondern ist meistentheils auf die Zellwände abgelagert. Sie lässt sich aus einem vegetabilischen Gewebe leicht mit kochendem Wasser ausziehen, wodurch man eine schleimige Flüssigkeit erhält, aus der sie sich auf Zusatz von Alkohol ausscheidet.

Mit Salpetersäure erhitzt liefern einige Pflanzenschleime (der Schleim von Leinsamen, Flohsamen, der Eibischwurzel) durch Oxydation nicht nur Oxalsäure, sondern auch Schleimsäure; andere (Quittenschleim und der Schleim der Orchisknollen) erzeugen nur Oxalsäure, aber keine Schleimsäure. Die Pflanzenschleime der ersten Gruppe sind daher mit den Gummiarten näher verwandt als die der zweiten Gruppe.

Es gibt Pflanzenschleime, die sich mit Jodlösung sofort blau färben und solche, die erst mit Schwefelsäure und Jod blaue Farbe annehmen. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gehen sie in Traubenzucker über.

Die meisten Pflanzenschleime entstehen in der Pflanze wahrscheinlich wie die Gummiarten oder wie das Holz, der Kork durch successive Umwandlung fertiger Zellmembranen; bei einigen (Leinsamen, Flohsamen) scheint Stärkemehl das Bildungsmaterial zu liefern.

---

[1]) Frank, Journ. f. prakt. Chemie, 95. Bd. S. 479.

Die nächsten Verwandten der Pflanzenschleime sind die

Pectinkörper (Pflanzengallerten).

Noch wenig bekannte, aber im Pflanzenreiche sehr verbreitete Stoffe, die in grösserer Menge neben Zucker im Saft von reifen Früchten und fleischigen Wurzeln gelöst vorkommen. Reich daran sind die Obstsorten (Aepfel, Birnen, Aprikosen, Pflaumen, Kirschen, Johannis-, Stachelbeeren, Himbeeren), dann die Zuckerrüben, Weissrüben, Gelbrüben u. s. w.

Es sind nicht krystallisirbare, amorphe, theils neutrale, theils saure Körper, die in Wasser zum Theil unlöslich, zum Theil löslich sind, in Alkohol und Aether sich nicht auflösen. Sehr bezeichnend für dieselben ist, dass ihre wässerige Lösung geneigt ist, gallertartig zu gestehen. Die Geléebildung vieler Fruchtsäfte (der Aepfel, Birnen, Johannis-, Himbeeren) nach dem Einkochen und Erkalten wird durch Pectinstoffe veranlasst.

Unsere Kenntnisse über die einzelnen Pectinstoffe sind aber noch so mangelhaft, dass sich über die Beziehungen derselben zu anderen Pflanzenstoffen, über ihre Entstehungsweise, über die Rolle, welche sie im Pflanzenkörper spielen, noch nichts Sicheres sagen lässt. Höchst wahrscheinlich bilden sie sich ähnlich wie die Pflanzenschleime durch successive chemische Umwandlung der Zellmembranen.

Die Muttersubstanz, aus welcher alle anderen Pectinstoffe entstehen, ist die Pectose, ein neutraler, in Wasser unlöslicher, für sich noch nicht dargestellter Körper, der einen Bestandtheil der Zellmembranen fast aller Pflanzengewebe bilden, vorzugsweise aber im unreifen Obst und in den verschiedenen Rübensorten enthalten sein soll.

Nach den Untersuchungen von Fremy bildet sich beim Reifen und Weichwerden des Obstes aus der Pectose durch Einwirkung eines in den Pflanzenzellen vorhandenen Fermentes (Pectose) das

Pectin, eine amorphe, geschmacklose Masse, welche in reifem Obst in grosser Menge enthalten ist, sich in Wasser löst, aber in Alkohol unlöslich ist.

Aus dem Safte reifer Birnen lässt sich Pectin erhalten, wenn man zunächst mittelst Oxalsäure den Kalk fällt, dann durch Gerbsäure die Eiweissstoffe niederschlägt und nun Alkohol hinzufügt, wobei das Pectin sich in langen Fäden oder als Gallerte abscheidet, die getrocknet wird.

Durch Behandeln mit Alkalien geht Pectin in Pectinsäure über, die auf Zusatz von Säuren sich als Gallerte ausscheidet.

Die Gallertbildung mancher Fruchtsäfte, desgleichen des Saftes der Mohrrüben, Runkelrüben nach dem Einkochen beim Erkalten soll auf einer Umwandlung des Pectins in Pectinsäure beruhen. In den Frucht-

gelées ist Pectinsäure mit Zucker und organischen Säuren (Aepfelsäure etc.) gemischt.

Durch längeres Kochen von Pectin mit Säuren oder Alkalien erhält man die in Wasser lösliche Metapectinsäure, $C_8H_{10}O_7$, welche mit der Arabinsäure (Arabin) identisch ist. Ausserdem hat man noch verschiedene andere Pectinstoffe (Parapectin, Metapectin, Pectosinsäure) unterschieden, die aber alle sehr unvollkommen bekannt sind.

II. Die Zuckerarten.

Zucker ist eine allgemeine Bezeichnung für mehrere im Pflanzenreiche sehr verbreitete, in Wasser lösliche Kohlenhydrate, die an ihrem süssen Geschmack leicht zu erkennen sind. Bei vorsichtiger Oxydation mit Salpetersäure liefern sie Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8$, bei weiterer Oxydation gehen sie zuletzt in Oxalsäure über.

Die im Pflanzenreiche vorkommenden Zuckerarten. Es gibt keine Pflanze und keinen Pflanzentheil, in dem sich nicht wenigstens Spuren von Zucker im Safte nachweisen lassen. Viele Pflanzen sind so reich an Zucker, dass er sich schon durch den süssen Geschmack zu erkennen gibt. Wir erinnern nur an unsere Obstsorten, an die Runkelrübe, an den Frühjahrssaft der Ahorne, Birken u. s. w.

Die in den verschiedenen Pflanzen vorkommenden Zuckerarten verhalten sich aber keineswegs vollkommen gleich; sie unterscheiden sich durch ihre Krystallisationsfähigkeit und durch ihre Krystallformen, durch ihr optisches Verhalten, durch ihre Zusammensetzung und durch ihr chemisches Verhalten von einander.

Man kann sie in folgende 3 Gruppen eintheilen:

1. Direkt gährungsfähige Zuckerarten oder Glycosen-Gruppe von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$, welche unter Einwirkung der Bierhefe direkt gähren, d. h. in Kohlensäure und Weingeist sich spalten.

Hierher sind zu rechnen:

Traubenzucker, Glycose oder Dextrose,
Fruchtzucker oder Levulose,
Invertzucker (ein Gemenge von gleichen Theilen Dextrose und Levulose).

Der durch Einwirkung von Diastase oder Malz auf Stärke entstehende Zucker, die Maltose, ist zwar mit dem Traubenzucker verwandt und direkt gährungsfähig, gehört aber seiner Zusammensetzung nach zur Rohrzuckergruppe.

2. Indirekt gährungsfähige Zuckerarten oder Rohrzuckergruppe von der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$. Diese Zuckerarten gähren mit Hefe erst, wenn sie durch Einwirkung derselben oder durch Kochen mit verdünnten Säuren unter Wasseraufnahme in eine direkt gährungsfähige Zuckerart (Glycose oder Levulose etc.) zerfallen sind.

Hierher gehört der gewöhnliche Zucker oder Rohrzucker, dann die nur in einzelnen Pflanzen vorkommenden Zuckerarten: die Mycose, die Melitose und Melezitose, endlich der Milchzucker, eine Zuckerart, die bis jetzt nur im thierischen Körper, aber nicht im Pflanzenreich nachgewiesen worden ist.

3. Nicht gährungsfähige Zuckerarten, welche mit Hefe weder direkt noch indirekt gähren, ihrer Zusammensetzung nach aber zur Glycosen-Gruppe von der Formel $C_6H_{12}O_6$ gehören: Sorbit, Inosit, Arabinose und Lactose (ein Zersetzungsprodukt des Milchzuckers).

Die Entstehung des Zuckers in den Pflanzen und seine physiologische Bedeutung.

Verschiedene Beobachtungen weisen darauf hin, dass Rohrzucker wohl in den meisten Fällen aus Stärke hervorgeht. Letztere braucht nur 1 Molecül Wasser aufzunehmen, um in Rohrzucker überzugehen:

$$\underset{\text{Stärke}}{2\,C_6H_{10}O_5} + H_2O = \underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}}.$$

Aus dem Rohrzucker kann durch Einwirkung stickstoffhaltiger Fermente unter Wasseraufnahme Invertzucker, d. h. ein Gemenge von Traubenzucker und Fruchtzucker gebildet werden:

$$\underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Traubenzucker}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Fruchtzucker}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Man nimmt deshalb an, dass in allen Pflanzensäften, in welchen Traubenzucker und Levulose gemischt (als Invertzucker) sich vorfindet, wie in den Trauben und in vielen anderen Früchten der Rohrzucker die Muttersubstanz bildet. Dagegen scheint in anderen Pflanzen, z. B. im Zuckerrohr, in der Zuckerhirse u. a. Rohrzucker aus Invertzucker durch Abgabe von Wasser hervorzugehen:

$$\underset{\text{Invertzucker}}{2\,C_6H_{12}O_6} - H_2O = \underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}}.$$

Die dem Traubenzucker sehr nahe stehende Maltose entsteht in den Pflanzen jedenfalls aus Stärkemehl durch Einwirkung diastatischer Fermente (S. 209). Beim Keimen stärkemehlhaltiger Samen, der Zwiebeln, Knollen, dann beim Erwachen der Bäume im Frühjahr geht die als Reservenahrung vorhandene Stärke in diese Zuckerart über.

Wahrscheinlich liefert in den meisten Fällen das Stärkemehl die Muttersubstanz für die Bildung des Zuckers. Man kann dies daraus schliessen, dass z. B. das im unreifen Obst enthaltene Stärkemehl beim Reifen successive verschwindet. Es verwandelt sich zuerst in Rohrzucker und dann in Invertzucker.

Vor der Reife der Weintrauben findet sich im Holz der Reben, in den Trieben, Blättern und Traubenstielen viel Stärkemehl; während der Reife der Trauben verschwindet aber die Stärke in den Traubenstielen, weil sie zur Bildung von Invertzucker verbraucht wird.

Die Zuckerbildung findet in den Trauben anfangs nur langsam statt. Mit dem Eintritte des Weichwerdens und Färbens der Beeren beginnt jedoch eine rasche Zunahme an Zucker, die bis zur Lese fortdauert. Mit der eintretenden Reife, gleichzeitig mit dem Verschwinden der Stärke in den Traubenstielen, ist im Traubensafte Invertzucker enthalten, während später, wenn die Trauben noch länger hängen bleiben, die Levulose immer mehr überwiegt. (E. Mach.)

Dass die Wärme bei der Bildung von Zucker eine sehr wichtige Rolle spielt, lehren vieljährige Erfahrungen. Je weiter wir nach Norden gelangen — innerhalb gewisser Grenzen —, desto mehr nimmt der Zuckergehalt in den Pflanzen ab, während er nach Süden zunimmt; ebenso ist in nassen kalten Sommern die Zuckerproduktion viel geringer als in warmen Jahren.

Nur in einzelnen Fällen scheint Zucker in den chlorophyllhaltigen Zellen der Blätter unmittelbar aus Kohlensäure und Wasser gebildet zu werden.

Man kann sich die Bildung von Traubenzucker aus Kohlensäure und Wasser durch Reduktion nach folgender Gleichung denken:

$$6\,CO_2 + 6\,H_2O = C_6H_{12}O_6 + 12\,O.$$

Wahrscheinlicher aber ist, dass in den Blättern aus Kohlensäure (CO_2) und Wasser (H_2O) durch Reduktion der Kohlensäure zuerst Formaldehyd CH_2O entsteht und durch Condensation von 6 Formaldehydmolecülen Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$ erzeugt wird.

Als Baumaterial der Zellmembranen und als Reservestoff hat Zucker dieselbe Bedeutung, wie in anderen Gewächsen die Stärke. Alles, was von dieser als Reservenahrungsmittel und als Material zur Zellhautbildung gesagt wurde, gilt auch für Zucker. In den Wintersäften des Holzes sowohl als des Bastes, dann im Frühjahrssaft der Ahorne, Birken etc. finden sich je nach Holzart verschiedene Zuckerarten (die zum Theil noch gar nicht näher bestimmt sind), welche die Rolle eines Reservenahrungsmittels spielen und zur Ernährung und Ausbildung der Knospen und ersten Blätter verwendet

werden. Ebenso hat der Rohrzucker in der Runkelrübe für die erste Ernährung der jungen Rübenpflanze dieselbe Bedeutung, wie das Stärkemehl in den Kartoffeln für die jungen Kartoffelpflanzen.

Zuckerarten der Glycosen- oder Traubenzucker-Gruppe

von der Formel $C_6H_{12}O_6$.

A. Gährungsfähige Zuckerarten.

1. Traubenzucker,

Glycose oder Glucose, Krümelzucker, Stärkezucker, Dextrose oder rechtsdrehender Zucker.

Krystallisirter wasserhaltiger Traubenzucker ($C_6H_{12}O_6 + H_2O$) enthält in 100 Theilen:

Kohlenstoff . .	36.36
Wasserstoff . .	7.07
Sauerstoff . . .	56.57

Krystallisirter, wasserfreier Traubenzucker ($C_6H_{12}O_6$):

Kohlenstoff . .	40.00
Wasserstoff . .	6.66
Sauerstoff . . .	53.34

Vorkommen in den Pflanzen. Traubenzucker ist die verbreitetste Zuckerart im Pflanzenreiche. Gemengt mit Levulose oder Fruchtzucker, häufig auch mit etwas Rohrzucker, findet er sich in reichlicher Menge im Traubensaft, dann in allen reifen Obstsorten und Beerenfrüchten (Feigen, Pflaumen, Aepfel, Birnen, Kirschen, Aprikosen etc.) und bedingt den süssen Geschmack derselben. Ebenso besteht der körnige Theil des Honigs und der mehlige Ueberzug auf Rosinen, getrockneten Feigen und Pflaumen aus Traubenzucker.

Am zuckerreichsten ist der Traubensaft; der Zuckergehalt desselben schwankt je nach Jahrgängen von 10—30 %. In den besseren Traubenmosten guter Jahrgänge finden sich im Allgemeinen 20 % Zucker (nach Oechsler's Mostwage 102 Grade) und 0.5—0.6 % Säure; im Most der geringen Weine aus kalten, nassen Jahren ist selten über 15 % Zucker (nach Oechsle's Mostwage 73 Grad) und mehr als 1 % Säure enthalten.

Nächst den Trauben sind am zuckerreichsten die Feigen mit durchschnittlich 12 % Zucker, dann folgen die Süsskirschen mit 9—10 %, die Aepfel und Birnen mit 7—10, Stachelbeeren mit 8, Zwetschgen mit 6.5,

Erdbeeren und Johannisbeeren mit 6, Himbeeren mit 5—6,[1]) Mirabellen und Reine-Clauden mit 4—6, Pflaumen und Aprikosen mit 2—5 und Pfirsiche mit 1.6 % Zucker.

Die Menge des Zuckers nimmt in den Früchten und Beeren in dem Maasse ab, als die Pflanzen weiter nach Norden gelangen. Die gewöhnliche gelbe Pflaume und die Reine-Claude sind in Christiana zwar schön gefärbt und reich an Aroma, aber so wenig süss, dass sie im Vergleich zu denen in Süddeutschland unreif erscheinen.

Der Zucker besteht in allen diesen Früchten aus einem Gemenge von Trauben- und Fruchtzucker (sog. Invertzucker), oft noch mit etwas Rohrzucker.

Selbst in verschiedenen Flüssigkeiten des thierischen Körpers kommt Traubenzucker in geringer Menge vor, wie z. B. im Hühnerei, im Blute, im Speise- und Darmsaft nach dem Genusse von stärkemehl- und zuckerhaltigen Nahrungsmitteln. Solche Kranke, die an Zuckerharnruhr (Diabetes mellitus) leiden, scheiden durch den Harn so viel Traubenzucker aus, dass sich darin 3—5 %, bisweilen sogar 10—13 % finden. Deshalb wird dieser Zucker auch Harnzucker genannt.

Künstliche Erzeugung des Traubenzuckers. Traubenzucker kann sehr leicht aus allen anderen Kohlenhydraten, aus Cellulose (Papier, Holz, Leinwand), Stärke, Dextrin, Gummi, Rohrzucker durch längeres Kochen mit verdünnten Säuren dargestellt werden. Ferner bildet er sich durch Einwirkung gewisser Fermente im Speichel, Darmsaft und Bauchspeichel auf Stärke oder Dextrin, endlich entsteht er bei der Zersetzung oder Spaltung der als Pflanzenbestandtheile häufig vorkommenden Glucoside unter Einwirkung gewisser Fermente oder durch Kochen mit verdünnten Säuren, wobei jedoch nicht immer Traubenzucker, sondern demselben nahe verwandte Zuckerarten erhalten werden.

Fabrikmässige Bereitung. Früher hat man den Traubenzucker aus Honig dargestellt, indem man den flüssigen, nicht krystallisirbaren Fruchtzucker durch Behandeln mit kaltem Weingeist entfernte, den rückständigen Traubenzucker in Wasser löste, mit Thierkohle entfärbte und zur Krystalli-

---

[1]) Seyffert fand in der Gartenhimbeere 4.45 %, in der Waldhimbeere nur 2.80 % Zucker; der Säuregehalt war bei beiden fast völlig gleich (1.40 %). J. Bertram untersuchte getrocknetes Obst und fand

in getrockneten Pflaumen (mit 30.00 % Wasser) 42.50 % Zucker,
„ „ Birnen („ 29.61 % „) 34.37 % „
„ „ Aepfeln („ 32.42 % „) 43.61 % „

(Landw. Vers.-Stat., 19. Bd., S. 401.)

sation abdampfte. Seitdem aber Traubenzucker in der Technik zur Fabrikation von Weingeist und Branntwein, zur Bereitung von Essig, statt des Honigs in der Zuckerbäckerei und Lebküchnerei, zum Gallisiren, Petiotisiren und Chaptalisiren der Weine[1]) in grosser Menge Verwendung findet, wird er in Fabriken aus Kartoffelstärke künstlich dargestellt. Man nennt ihn deshalb häufig auch Stärkezucker oder Kartoffelzucker.

Zu diesem Zweck wird Kartoffelstärke längere Zeit mit verdünnter (5procentiger) Schwefelsäure gekocht, bis eine Probe durch Jod nicht mehr blau gefärbt und durch überschüssigen absoluten Alkohol kein Niederschlag von Dextrin mehr entsteht, bis also alles Stärkemehl und Dextrin in Zucker verwandelt ist. Aus der Flüssigkeit wird dann die Schwefelsäure durch Zusatz von kohlensaurem Kalk (Kreide oder Marmor) entfernt, den gebildeten Gyps lässt man absetzen, filtrirt die Zuckerlösung durch Knochenkohle und dampft sie bis zur Syrupdicke ein. Dieser Syrup wird entweder als solcher unter dem Namen Stärkesyrup in den Handel gebracht, oder man lässt ihn bis zur Krystallisation stehen.

Der käufliche, fabrikmässig bereitete Traubenzucker ist etwa um die Hälfte billiger als Rohr- oder Hutzucker, er ist aber niemals rein, sondern enthält durchschnittlich neben 18 % Wasser 18—20 % unvergährbare, stark rechts drehende, dextrinähnliche Stoffe und häufig etwas Gyps,[2])

---

[1]) Das Gallisiren der Weine hat den Zweck, saure, geringe Weinsorten zu verbessern und trinkbarer zu machen. In schlechten Jahren, wo der Most viel Säure, aber wenig Zucker enthält, wird dieser mit so viel Wasser verdünnt, dass der Säuregehalt desselben dem in guten Jahren gleichkommt (0.6 %), und hierauf so viel Traubenzucker zugesetzt, dass der Zuckergehalt ebenfalls die Normalmenge (20—25 %) erreicht. Man leitet hierauf die Gährung in gewöhnlicher Weise ein.

Das Gallisiren kann demnach nur dann von entsprechendem Erfolge sein, wenn zuvor der Säure- und Zuckergehalt des betreffenden Mostes durch chemische Untersuchung genau bestimmt wurde. Es ist dann nicht schwierig, zu berechnen, wie viel Wasser und Zucker nothwendig ist, um normalen Most zu erhalten. Leider geschieht diese Untersuchung von vielen Weinproducenten nicht, wodurch dann der Wein durch Gallisiren anstatt verbessert, verschlechtert wird. Solche schlecht gallisirte Weine enthalten auch nach der Gährung in der Regel noch einen bedeutenden Ueberschuss von unvergohrenem Zucker.

Beim Petiotisiren (besonders in Frankreich bei Rothwein üblich) wird beabsichtigt, die nach dem Pressen zurückbleibenden Treber besser auszunützen. Dieselben werden zerquetscht und mit derselben Menge (20—25procentigem) Zuckerwasser übergossen, welche ursprünglich als Most gewonnen war. Der Trebersauszug wird dann einer Gährung unterworfen, wodurch leichte Rothweine erzielt werden, die oft mit dem ursprünglichen Wein vermischt werden.

Beim Chaptalisiren der Weine wird die zu grosse Säuremenge durch kohlensauren Kalk neutralisirt und entweder vor der Gährung Zucker oder nach der Gährung reiner Alkohol zugesetzt.

[2]) Diese Verunreinigungen lassen sich im käuflichen Traubenzucker leicht nachweisen. Löst man ihn in wenig Wasser auf und versetzt die Lösung mit starkem Alkohol, so trübt

so dass in 100 Theilen Traubenzucker nur durchschnittlich 60 Theile gährungsfähiger Zucker vorhanden sind. Selbst bei doppeltem Preise ist deshalb Rohrzucker (Hutzucker) dem käuflichen Traubenzucker zum Gallisiren der Weine etc. vorzuziehen.[1])

In Folge der dextrinähnlichen Beimengungen drehen Lösungen des käuflichen Traubenzuckers (10 Theile auf 100 Theile Wasser) den polarisirten Lichtstrahl viel stärker nach rechts, als Lösungen von reinem Traubenzucker. Es gründet sich hierauf die Neubauer'sche Methode, um reinen Naturwein von einem mit Traubenzucker gallisirten mit Sicherheit zu unterscheiden. Alle mit Traubenzucker gallisirten Weine drehen bei optischer Prüfung (mit dem Polaristrobometer von Wild) den polarisirten Lichtstrahl stark nach rechts (bei 100 mm langer Röhre nicht selten 3–5°), was von der dextrinähnlichen, unvergährbaren Substanz des käuflichen Traubenzuckers herrührt. Reine natürliche Weine lenken den polarisirten Lichtstrahl dagegen mehr oder weniger links (von unvergohren gebliebenem Fruchtzucker) oder ihr Drehungsvermögen ist = 0.[2])

Bis jetzt ist es noch nicht gelungen, den Traubenzucker in grossen Mengen chemisch rein, zu billigem Preise darzustellen.

Darstellung von chemisch reinem Traubenzucker.

Käuflichen unreinen Traubenzucker kann man durch Umkrystallisiren aus starkem Alkohol, Abwaschen der Krystalle mit Alkohol und Umkrystallisiren in Wasser reinigen. Am leichtesten erhält man reinen Traubenzucker nach

---

sich die Flüssigkeit mehr oder weniger, was von ausgeschiedenem Dextrin oder Gyps herrührt. In Folge dieser Verunreinigung an Gyps und Dextrin löst sich der meiste Traubenzucker in Alkohol nicht zu einer klaren Flüssigkeit auf.

[1]) J. Nessler hat kürzlich durch Versuche an sich und seinem Assistenten nachgewiesen, dass die unvergährbaren Stoffe des unreinen Kartoffelzuckers gesundheitsschädlich wirken und namentlich Kopfschmerzen hervorbringen (Polytechn. Notizbl. 1881. No. 1). Es sollte daher Kartoffelzucker, so lange er im Grossen nicht ganz rein dargestellt werden kann, zur Bereitung von Getränken, zum Gallisiren der Weine etc. nicht mehr verwendet werden.

[2]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 15. Bd., S. 188, 16. Bd., S. 201. Gallisirte Weine sind nicht mit Sicherheit zu erkennen, wenn zum Gallisiren reine Materialien (Rohrzucker) verwendet wurden und der Wein richtig behandelt worden ist. Oft hat bei der Prüfung der Weine die Bestimmung des Extraktgehaltes grosse Bedeutung. Reine Weine enthalten 1.5—2.4 % Extrakt, das aus Weinstein, Weinsäure, Apfelsäure, Bernsteinsäure, Zucker, Gerbsäure, Glycerin, Farbstoff, Asche etc. besteht. Bei gefälschten Weinen und bei Kunstweinen geht der Extraktgehalt oft unter 1.5 % herab. Zur Bestimmung desselben werden 50 ccm Wein bis zur Syrupdicke und dann während 4—6 Stunden bei 100° zur Trockne eingedampft. Man kann auch Wein nahezu bis zur Hälfte abdestilliren, und den im Kolben verbliebenen und abgekühlten Rückstand durch Zusatz von reinem Wasser wieder genau auf 100 ccm bringen. Kühlt man dann die Flüssigkeit auf 17.5° C. ab und senkt vorsichtig ein Saccharometer ein, so kann man an demselben ohne weiteres die Extraktmenge in Gewichtsprocenten ablesen.

der Schwarz'schen Methode aus Rohrzucker, indem man denselben durch Einwirkung von Salzsäure in Invertzucker, d. h. in ein Gemenge von Trauben- und Fruchtzucker überführt und aus einer gesättigten Lösung in Alkohol den schwerer löslichen Traubenzucker herauskrystallisiren lässt.

Nach der Vorschrift von Neubauer versetzt man 500—600 ccm 80procentigen Alkohol mit 30—40 ccm starker rauchender Salzsäure und trägt so lange gepulverten Rohrzucker ein, bis sich nichts mehr davon auflöst und sich schon Traubenzucker auszuscheiden beginnt, wozu 10—14 Tage nothwendig sind. Die gesättigte Flüssigkeit lässt man in verschlossenen Gefässen stehen, bis der Traubenzucker in undeutlichen Krystallen ausgeschieden ist. Er wird dann abfiltrirt, mit Weingeist bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen, auf Papier an der Luft getrocknet und in absolutem Alkohol umkrystallisirt, wodurch man krystallisirten wasserfreien Traubenzucker bekommt.[1])

Reiner und in viel schöneren Krystallen erhält man Traubenzucker nach dem auf demselben Princip beruhenden Soxhletschen Verfahren, das sich von dem beschriebenen wesentlich dadurch unterscheidet, dass das Umkrystallisiren nicht aus absolutem Alkohol, sondern aus reinem Methylalkohol geschieht.[2])

Man erwärmt im Wasserbade in einem grossen Glascylinder ein Gemisch von 12 l 90procentigem Alkohol und 480 ccm rauchender Salzsäure auf 45° und trägt unter fleissigem Umrühren 4 kg gepulverten Rohrzucker in mehreren Portionen ein; die Temperatur soll während der ganzen Operation nicht viel über 50° steigen. Nach 2 Stunden ist der Rohrzucker gelöst und in Invertzucker (Trauben- und Fruchtzucker) umgewandelt. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, trägt man eine geringe Menge wasserfreien Traubenzucker unter Umrühren in die Lösung ein, die dazu bestimmt ist, die Krystallisation rasch einzuleiten. Schon nach einigen Stunden beginnt die Ausscheidung des Traubenzuckers in Form eines weissen feinen Krystallmehls und nach 12 Stunden sind etwa 70—80 % der gewinnbaren Menge auskrystallisirt. Nachdem man der Krystallisation noch weitere 24 Stunden Zeit gelassen hat, entfernt man die Krystallmasse und wäscht so lange mit 90procentigem Alkohol, bis eine Probe des Zuckers in concentrirter Lösung keine Chlorreaktion mehr zeigt, verdrängt schliesslich durch absoluten Alkohol, trocknet den Zucker bei gelinder Wärme und krystallisirt ihn mittelst reinem Methylalkohol um. Man kocht den pulverigen Traubenzucker etwa 5 bis 10 Minuten lang mit reinem Methylalkohol von 0.81 spec. Gewicht (bei 20°), filtrirt und kühlt die Lösung rasch ab. Schüttelt man die Lösung von Zeit zu Zeit, so ist schon nach 24 Stunden die Hauptmasse auskrystallisirt. Um schön krystallisirte Krusten mit dicktafelförmigen glänzenden Krystallen zu bekommen, kocht man Methylalkohol, den man durch Wasserzusatz (etwa $^1/_{20}$ Volumen) auf das spec. Gewicht 0.825 (bei 20°) gebracht hat, mit überschüssig angewandtem Traubenzucker etwa 10—15 Minuten, filtrirt und lässt entweder im Becherglase oder besser in einem Kolben an einem ruhigen Orte stehen. Nach 14 Tagen oder

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie, 15. Bd., S. 192.

[2]) Journal f. prakt. Chemie, 1880, S. 245.

besser nach 5—6 Wochen hat sich dann eine dicke, harte, wie Candiszucker durchsichtige Kruste von vollkommen reinem, wasserfreiem Traubenzucker ausgeschieden. Um aus diesem krystallwasserhaltigen zu erzeugen, schmilzt man denselben auf dem Wasserbade mit 12 % Wasser, überlässt der Krystallisation und trocknet über Schwefelsäure.

Eigenschaften des Traubenzuckers. Der fabrikmässig bereitete Traubenzucker kommt gewöhnlich als dichte oder körnig krümlige weisse, gelblich oder bräunlich gefärbte undurchsichtige Masse in den Handel. Reiner Traubenzucker ist so weiss wie Rohrzucker, konnte aber bisher nur als warzige, blumenkohlartige, krystallinisch körnige Masse erhalten werden. Aus Methylalkohol umkrystallisirt, erhält man jedoch ausgezeichnete tafelförmige, glänzende Krystalle.

Er schmeckt lange nicht so süss, als gewöhnlicher Zucker (Rohrzucker); um denselben Grad von Süssigkeit hervorzubringen, braucht man $2^1/_2$ mal so viel Traubenzucker als Rohrzucker. In kaltem Wasser ist er auch schwieriger und in geringerer Menge lösbar als dieser. Die Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab, daher der Name Dextrose oder rechtsdrehender Zucker.

Das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]$ des wasserfreien Traubenzuckers beträgt nach Hoppe-Seyler $+ 56.4^0$, nach Tollens 53.40, dasjenige des aus Methylalkohol umkrystallisirten reinen Traubenzuckers fand in neuerer Zeit Tollens zu 52.87^0.[1])

In wässerigem Weingeist ist Traubenzucker ziemlich leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich, in Aether unlöslich. Ein vortreffliches Lösungsmittel für denselben ist Methylalkohol, aus welchem er leicht krystallisirt erhalten werden kann.

Eine sehr werthvolle und wichtige Eigenschaft des Traubenzuckers ist, dass er ähnlich wie die Aldehyde insbesondere bei Gegenwart freier Alkalien sehr leicht Sauerstoff aufnimmt und durch Oxydation in andere Verbindungen (Ameisensäure, Oxalsäure etc.) übergeht. Man benutzt deshalb seine wässerige Lösung häufig als Reduktionsmittel. Aus alkalischen Silber-, Gold-, Platin- und Quecksilberlösungen scheidet Traubenzucker beim Kochen die Metalle aus[2]), eine alkalische Jodquecksilber-

[1]) Näheres über die Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens der Körper findet sich in den Lehrbüchern der Physik, z. B. in Wüllner's Lehrbuch der Experimentalphysik, 2. Bd.

[2]) Versetzt man eine wässerige Auflösung von Platinchlorid mit einem Ueberschusse von Aetznatron, fügt eine entsprechende kleine Menge von Traubenzucker zu und hält das Ganze dann etwa 5—10 Minuten in heftigem Sieden, so scheidet sich alles Platin unter Entwickelung von Kohlensäure als äusserst zartes schwarzes Pulver (als Platinschwarz oder Platinmohr) ab. Dieses Verfahren kann zur Gewinnung von ausgezeichnet wirksamem Platin-

lösung[1]) färbt sich beim Erhitzen mit Traubenzuckerlösung grau von ausgeschiedenem metallischen Quecksilber, basisch salpetersaures Wismuth wird bei Gegenwart von Alkalien beim Erhitzen schwarzbraun durch ausgeschiedenes Wismuth. Aus alkalischen Kupferlösungen (wenig schwefelsaurem Kupferoxyd und überschüssigem Natron) scheidet Traubenzucker schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort beim Erwärmen anfänglich rothgelbes Kupferoxydulhydrat ($Cu_2(OH_2)$) aus, das später durch Abgabe des Hydratwassers in rothes Kupferoxydul übergeht. Diese Reduktion des Kupferoxyds zu rothem Kupferoxydul findet auch noch statt, wenn die Lösung nur Spuren von Zucker enthält. Es gründet sich darauf die gebräuchlichste Methode zur Erkennung und quantitativen Bestimmung des Traubenzuckers (und anderer Zuckerarten), worauf wir bald zurückkommen werden.

Leitet man Ozon längere Zeit durch eine alkalische Lösung von Traubenzucker, so wird derselbe vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt.

Erwärmt man wasserhaltigen krystallisirten Traubenzucker auf 100°, so verliert er sein Krystallwasser und verwandelt sich in wasserfreien Traubenzucker. Ueber 100° erhitzt, fängt er an sich zu färben, verliert unter Abgabe von Wasser seinen süssen Geschmack und geht bei 200—210° in eine dunkelbraune, als Caramel bezeichnete Substanz über, die sich in Wasser und Weingeist mit brauner Farbe löst.[2])

Noch stärker erhitzt zersetzt sich Traubenzucker vollständig unter Entwickelung gasförmiger und saurer Dämpfe (Kohlenoxyd, Kohlensäure, Sumpfgas, Aceton, Aldehyd, Essigsäure u. a.) und hinterlässt eine leichte, glänzende, schwer verbrennliche Kohle.

Mit Basen, wie z. B. mit Kali, Baryt, Kalk, Bleioxyd, Kupferoxyd, dann mit gewissen organischen Säuren (Weinsäure, Stearinsäure, Buttersäure, Benzoësäure und Essigsäure) geht Traubenzucker Verbindungen ein. Die Verbindungen mit Säuren sind amorphe, fettige, feste oder ölige Massen, die sich in Alkohol und Aether leicht lösen, sehr bitter schmecken

---

schwarz dienen. — Ueberschüttet man frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Chlorsilber in einer Porcellanschale mit einer hinreichenden Menge von Natronlauge, fügt hierauf ein dem Gewichte des Chlorsilbers ungefähr gleiches Quantum Traubenzucker hinzu und erhitzt das Ganze zum Sieden, so erscheint schon nach wenigen Minuten das reducirte Silber als ein zartes dunkelgraues Pulver (Böttger).

[1]) Die Bereitung alkalischer Jodquecksilberlösung siehe S. 252.

[2]) Solche Lösungen werden unter dem Namen „Zuckercouleur" vielfach benutzt, um Liqueure, Essig, Weine, künstlichen Rum gelb oder Biere dunkel zu färben. Letztere sind am gelben Schaum leicht zu erkennen. Man verwendet zur Bereitung von Couleur auch Rohrzucker.

und durch stärkere Säuren, sowie durch Alkalien sich wieder in Traubenzucker und die entsprechende Säure zerlegen lassen. Die Verbindungen des Traubenzuckers mit Basen nennt man Saccharate.

Auch mit einzelnen Salzen, z. B. mit Chlornatrium (Kochsalz), verbindet sich Traubenzucker leicht, sogar in mehreren Verhältnissen. Löst man reinen Traubenzucker und Kochsalz in Wasser und lässt die concentrirte Lösung längere Zeit stehen, so scheiden sich mit der Zeit prachtvolle Krystalle von $(C_6H_{12}O_6)_2NaCl + H_2O$ aus.

Mit concentrirter Schwefelsäure verbindet er sich zu Zuckerschwefelsäure und löst sich darin ohne Schwärzung, beim Kochen tritt Verkohlung ein, doch viel später als bei Rohrzucker.

Bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bräunt er sich unter Bildung von Humussubstanzen (künstlicher Humus); beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure bildet sich Zuckersäure und Oxalsäure.

Spaltung des Traubenzuckers in Alkohol und Kohlensäure (Alkoholgährung).

Von grosser Wichtigkeit, namentlich für die Gährungsgewerbe, ist das Verhalten des Traubenzuckers zur Bierhefe. Bringt man etwa 500 ccm einer 12—14procentigen Traubenzuckerlösung oder einen anderen zuckerhaltigen Saft (Weinmost, Obstmost, Bierwürze) mit einer genügenden Menge Bierhefe zusammen, so tritt bei einer Temperatur von 3—30°, am schnellsten bei 25—30° bald geistige oder Alkoholgährung ein: es trübt sich die Lösung nach kurzer Zeit, sie beginnt bedeutend zu schäumen und es entwickeln sich viele Gasblasen, die aus Kohlensäure bestehen.[1]) Nach einiger Zeit hört die Gasentwickelung, d. h. die Gährung auf, die Flüssigkeit wird wieder klar, schmeckt aber nicht mehr süss, sondern hat einen weinigen Geschmack angenommen, weil aus dem Zucker Alkohol und Kohlensäure gebildet wurden. Am Boden des Gefässes findet sich abgeschiedene Hefe. Bei niederer Temperatur findet die Gährung viel langsamer statt, als bei höheren Wärmegraden.[2])

---

[1]) Lässt man die Gährung in einem Kolben vor sich gehen, der durch einen Kork verschlossen ist, durch welchen eine Glasröhre geht, die in Kalkwasser taucht, so trübt sich dasselbe durch die entwickelte Kohlensäure. Wird der Kolben mit einer Chlorcalciumröhre verschlossen, so entweicht nur vollkommen getrocknete Kohlensäure und es kann durch tägliche Wägungen des Kolbens mit der Chlorcalciumröhre aus dem Gewichtsverlust die Menge der gebildeten Kohlensäure bestimmt werden. Die Gährung ist beendet, wenn der Kolben sammt der Chlorcalciumröhre mehrere Tage hintereinander sein Gewicht nicht mehr ändert.

[2]) Um gutes haltbares Bier zu bekommen, kühlt man die Bierwürze bis auf 5° R. ab und lässt während der Hauptgährung die Temperatur höchstens bis auf 8° R. steigen; zur

Es ist dies der einzige Weg, auf dem man Weingeist (Alkohol) im Grossen erhalten kann; alle alkoholhaltigen Getränke, wie Wein, Bier, Branntwein, Aepfelwein, Kirschwasser etc. sind durch Gährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten entstanden.

Diese gegohrenen Getränke verdanken ihr Dasein der Hefe, einem winzig kleinen Pilz (Saccharomyces cerevisiae), der nur aus einzelnen, runden oder ovalen Zellen besteht.[1]) Dieser Pilz besitzt nämlich die Fähigkeit, durch seine Lebensthätigkeit den Zucker in Alkohol und Kohlensäure, geringe Mengen Glycerin und Bernsteinsäure und minimale Mengen von Essigsäure zu zersetzen. Etwa 5—6 % des gährenden Zuckers werden zur Bildung dieser Nebenprodukte verbraucht.

Der chemische Zersetzungsprocess bei der Alkoholgährung lässt sich durch folgende Formelgleichung ausdrücken:

$$\underset{\text{Trauben-zucker}}{C_6H_{12}O_6} = 2\,\underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O} + 2\,\underset{\text{Kohlen-säure}}{CO_2}.$$

Ein Molecül Traubenzucker (180 Gew.-Thle.) zerfällt mithin in 2 Molecüle Alkohol (92 Gew.-Thle.) und 2 Molecüle Kohlensäure (88 Gew.-Thle.).

100 Theile wasserfreier Traubenzucker sollten nach dieser Formel 51.1 Alkohol und 48.9 Theile Kohlensäure liefern. In Wirklichkeit erhält man aber nach Pasteur's Untersuchungen aus 100 Theilen Traubenzucker nur 48.5 Theile Alkohol und 46.7 Theile Kohlensäure, weil bei der Gährung auf Kosten von 5—6 % Zucker noch etwa 3.2 Theile Glycerin, 0.6 Theile Bernsteinsäure, minimale Mengen von Essigsäure und andere Produkte entstehen. Bei der Berechnung der Alkoholausbeute aus zuckerhaltigen Flüssigkeiten darf mithin der Zuckergehalt nicht voll genommen werden, sondern es dürfen nur 94 % für die Alkoholbildung in Rechnung gebracht werden. Da 1 Theil Zucker 0.48 Theile Alkohol liefert, so entspricht 1 Theil Alkohol in gegohrenen Getränken (Bier, Wein etc.) nahezu 2 Theilen unvergohrenem Zucker.

Findet man durch Analyse in einem Bier z. B. 4 Gew.-Proc. Alkohol und 6 % Extraktivstoffe, so enthielt die ursprüngliche unvergohrene Bierwürze annähernd 8 % Zucker und 6 % Extraktivstoffe, sie war also 14procentig. Die Winterbiere werden in der Regel aus 11—12procentigen, Sommerbiere aus 13—14procentigen, Märzenbier aus 14—15procentigen und Bockbier aus 16—18procentigen Würzen bereitet. Zu 100 l Bier sind 50 l Malz nothwendig.

Nachgährung des Bieres sind Lagerkeller nothwendig, die nur eine Temperatur von 2—4° haben sollen.

[1]) Nimmt man aus einer gährenden, stark trüben Flüssigkeit (aus gährender Bierwürze) einen einzigen Tropfen heraus und bringt diesen bei 300—500facher Vergrösserung unter das Mikroskop, so nimmt man in der Flüssigkeit eine zahllose Menge sehr kleiner, elliptischer oder runder Zellen wahr.

Ohne Hefenpilz gäbe es weder Bier noch Wein.[1]) Im Staub der Luft finden sich massenhaft Sporenkeime dieses mikroskopisch kleinen Pilzes, die zuckerhaltigen Pflanzensäften (Trauben-, Obst-, Ahorn-, Birkensaft u. s. w.) leicht zugeführt werden. Diese gehen deshalb beim Stehen an der Luft von selbst, d. h. ohne Zusatz von Hefe in Gährung über, weil die Hefekeime in diesen Flüssigkeiten alle zu ihrer Entwickelung und Vermehrung nothwendigen Nahrungsstoffe (stickstoffhaltige eiweissartige Substanzen, Zucker, Phosphate und Kalisalze) vorfinden.[2])

Aber nur der Traubenzucker (Glycose) und der Fruchtzucker (Levulose) sind der direkten Gährung fähig, der Rohrzucker (Hutzucker) geht erst beim Gähren durch die Einwirkung von Hefe unter Aufnahme von Wasser in diese Zuckerarten über, ehe seine Zerlegung in Kohlensäure und Alkohol beginnt. Man rechnet ihn deshalb zu den indirekt gährungsfähigen Zuckerarten. 5 Theile Rohrzucker liefern so viel Alkohol als 6 Theile reine Glycose.[3])

---

[1]) Das älteste geistige Getränke war ohne Zweifel der Wein; die Bereitung desselben geht bis in das graue Alterthum zurück, doch waren die Weine der Alten von den unserigen sehr verschieden.

Auch das Bier war schon im Alterthum bekannt, wenn auch von anderer Beschaffenheit als heute. Seine Bereitung fällt aber doch in eine spätere Zeit, als die des Weines. Nach einer Sage sei Gambrinus, König von Brabant, der 1200 v. Chr. gelebt haben soll, der Erfinder des Bieres gewesen, und in Folge dieser Sage verehren ihn die Bierbrauer noch heutzutage als ihren Schutzpatron. Im 12. und 13. Jahrhundert fand das Bier in Deutschland Eingang, obgleich man es schon 6 Jahrhunderte früher erwähnt findet. Gegenwärtig werden in keinem Lande der Welt so bedeutende Biermengen pro Kopf der Bevölkerung producirt und consumirt als in Bayern. Der jährliche Bierconsum beträgt in Bayern 300, in Würtemberg 220, in Norddeutschland gegen 70, in Grossbritannien und Irland 139, in Oesterreich-Ungarn 37, in Frankreich 21, im europäischen Russland 3 l per Kopf. In München allein beträgt der jährliche Bierconsum 1 031 926 hl, was bei einer mittleren Bevölkerung von 232 000 Einwohner per Kopf im Jahre 445 l, täglich ca. $1^1/_4$ l ausmacht. Für den Kopf erwächst dadurch pro Jahr eine Ausgabe (à 26 Pf.) von 115 Mk. 70 Pf.; im ganzen Jahr wird in München die Summe von 26 830 076 Mk. für Bier umgesetzt. (Festschrift f. d. 4. Brauertag.)

[2]) Bei der künstlichen Zucht des Hefepilzes können die Eiweissstoffe durch Ammoniaksalze ersetzt werden.

[3]) Wer die interessanten Gährungsvorgänge näher kennen lernen will, dem empfehlen wir P. Schützenberger, die Gährungserscheinungen, Leipzig, 1876; Adolf Mayer, Lehrbuch der Gährungschemie, 3. Auflage, Heidelberg, 1879.

Für Weinbereitung: Nessler, der Wein, seine Bestandtheile u. s. w., Chemnitz, bei E. Focke; Neubauer, Chemie des Weines; Nessler, die Behandlung des Weines, Stuttgart, bei Ulmer; Mulder, Chemie des Weines, Leipzig, J. J. Weber; Dr. Hamm, das Weinbuch; Nessler, die Bereitung des Weines in Hofmann's Bericht über die Entwickelung der chemischen Industrie, 2. Hälfte, Braunschweig, 1877, S. 282 ff.

Ueber Bierbereitung: Lintner, die Bierbrauerei in Otto Birnbaum's Lehrbuch der

Auch bei der Bereitung des Brodes spielt die geistige Gährung eine wichtige Rolle, indem sie die Auflockerung (das Aufgehen) des Brodteiges bewirkt, wenn man diesen an einem mässig warmen Orte einige Zeit stehen lässt. Um diese Gährung einzuleiten, setzt man dem Teige bei Schwarzbrod als Gährungsmittel (Ferment) Sauerteig (gegohrenen Mehlteig), bei Weissbrod Presshefe zu. Der zu zersetzende Zucker ist in geringer Menge theils fertig gebildet im Mehl vorhanden, theils wird unter dem Einflusse dieser Fermente ein kleiner Theil des Stärkemehls in Traubenzucker übergeführt, der dann in Alkohol und Kohlensäuregas zerfällt. Letzteres sucht zu entweichen, wird aber daran durch die Zähigkeit des Teiges verhindert; es bildet mehr oder weniger grosse Bläschen im Teig und bewirkt so das Aufgehen desselben.[1]) Beim Backen des Brodes entwickeln sich aus dem Teige nicht nur Wasserdämpfe, sondern auch Kohlensäure und Alkoholdämpfe. Man hat schon versucht, die letzteren zu condensiren und Alkohol als Nebenprodukt des Brodbackens zu gewinnen, was sich aber bis jetzt nicht lohnte.[2])

Gährung zuckerhaltiger Früchte ohne Mitwirkung von Alkoholfermenten.

Wie die Hefezellen den Zucker in Alkohol und Kohlensäure spalten, so können nach den Beobachtungen von Lechartier und Bellamy auch andere Pflanzenzellen ohne Mitwirkung von Hefezellen bei Abschluss von Sauerstoff Alkoholgährung hervorrufen.[3])

Nicht nur in Weintrauben, sondern auch in anderen zuckerhaltigen Früchten (Aepfeln, Birnen, Kirschen etc.), selbst in Kartoffeln, Runkelrüben, in Blättern des Kirschbaums und Johannisbeerstrauchs bildet sich Alkohol und Kohlensäure, wenn sie in hermetisch geschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, ohne dass man in ihrem Inneren Hefezellen oder andere Mikrophyten zu finden im Stande wäre.[4])

---

landwirthschaftlichen Gewerbe, Braunschweig, Vieweg u. Sohn; Habich, Schule der Bierbrauerei.

[1]) Als Lockerungsmittel des Mehlteiges verwendet man statt Hefe oder Sauerteig bisweilen auch das Horsford-Liebig'sche Backpulver, das aus saurem phosphorsaurem Calcium und Natriumbicarbonat unter Zusatz von Chlorkalium besteht. Beim Erwärmen des Teiges treibt das saure phosphorsaure Calcium die Kohlensäure des Natriumbicarbonates aus, welche die Lockerung bewirkt. Sonstige Lockerungsmittel von Mehlteigen sind die sog. Schnellhefe, ein Gemenge von Natriumcarbonat, Weinsäure und Stärke, dann auch wohl Ammoniumcarbonat (Hirschhornsalz, Riechsalz), welches sich beim Erwärmen des Teiges verflüchtigt und letzteren auftreibt. Zur Lockerung der Lebkuchen verwendet man Pottasche (Kaliumcarbonat), aus welcher durch gebildete Säuren im Teig die Kohlensäure ausgetrieben wird, welche die Lockerung desselben bewirkt.

[2]) Wie alt die Kunst Brod zu backen sei, lässt sich nicht ermitteln; so viel ist sicher, dass sie aus Asien stammt. Moses gedenkt des Brodbackens in der Geschichte Abrahams.

[3]) Compt. rend. T. 79, p. 949; Naturforscher, VII. Jahrg., S. 486.

[4]) Eine interessante praktische Verwerthung haben diese Beobachtungen kürzlich durch eine eigenthümliche Erkrankung von Apfelbäumen in einer Gegend der Normandie gefunden. Die kranken Wurzeln dieser Bäume stiessen nach der Beschreibung von Ph. Tieghem einen sehr intensiven Geruch nach Alkohol aus, so dass die Alkoholgährung in ihnen ganz zweifellos war. Das Holz der Wurzeln war bräunlich oder bläulich schwarz gefärbt; krankhaft

Von der Umwandlung des Traubenzuckers in Milchsäure oder von der Milchsäuregährung wird bei der Milchsäure die Rede sein.

Erkennung des Traubenzuckers.

Erwärmt man eine Lösung von Traubenzucker mit verdünnter Kali- oder Natronlauge, so färbt sich dieselbe durch Oxydation und unter Bildung humusartiger Körper bald gelb bis dunkelbraun; setzt man hierauf Salpetersäure zu, so entwickelt sich ein stechender Geruch nach gebranntem Zucker und Ameisensäure (Moore's Zuckerprobe).

Selbst in sehr verdünnten Lösungen lässt sich Traubenzucker durch alkalische Kupferlösung auf folgende Weise erkennen: Man bringt zu der zu untersuchenden Flüssigkeit zuerst einige Tropfen verdünnte Kupfervitriollösung (1 Thl. Salz in 9 Thln. Wasser), setzt dann Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion hinzu und erwärmt.[1]) Enthält die Flüssigkeit auch nur sehr wenig Traubenzucker, so färbt sie sich durch Ausscheidung von Kupferoxydulhydrat bald orangegelb und später durch Kupferoxydul roth. Auch ohne Erwärmen, bei gewöhnlicher Temperatur, findet nach kurzer Zeit die Ausscheidung von gelbem Kupferoxydulhydrat oder von rothem Kupferoxydul statt (Trommer'sche Zuckerprobe).

Behandelt man auf gleiche Weise reine Rohrzuckerlösungen, so scheidet sich erst nach längerem Kochen rothes Kupferoxydul aus, d. h. erst dann, wenn durch fortgesetztes Kochen Rohrzucker in Traubenzucker übergegangen ist.

Diese Zuckerprobe gründet sich auf die schon besprochene Eigenschaft des Traubenzuckers, alkalische Kupferoxydlösungen zu reduciren und rothes Kupferoxydul auszuscheiden (S. 243). Der Traubenzucker entzieht hierbei dem Kupferoxyd die Hälfte seines Sauerstoffs, wodurch rothes Kupferoxydul gebildet wird; der Sauerstoff des Kupferoxyds oxydirt den Traubenzucker zu Ameisensäure etc., die mit Kalium verbunden in der Flüssigkeit bleibt.[2])

Noch besser eignet sich zur qualitativen Erkennung von Trauben-

---

verändert waren aber nur die Zellen der Markstrahlen und des Holzparenchyms, welche in den normalen Wurzeln Zucker und Stärkemehl enthielten. Die in diesen Zellen eingetretene Alkoholgährung wurde durch Mangel an Sauerstoff im Boden (durch Erstickung der Wurzeln) veranlasst. Lüftung des nassen Bodens mittelst Drainirung und Gräben führte bald Besserung im Befinden der Bäume herbei. (Naturforscher, 13. Jahrg., S. 22.)

[1]) Man vermeide, namentlich wenn nur wenig Zucker vorhanden ist, eine zu grosse Menge Kupferlösung. Man kann auch eine alkalische Lösung von weinsaurem Kupferoxyd-Natron verwenden, d. h. ein Gemisch von 1 Vol. schwefelsaurem Kupferoxyd (1 : 10), 1 Vol. Weinsäure (1 : 5) und 3 Vol. Natron (vom spec. Gew. 1.1).

[2]) Ueber die empfindliche Böttger'sche Zuckerprobe mit einer alkalischen Lösung von Wismuthoxyd vgl. Zeitschr. der analyt. Chemie, 16. Jahrg., S. 425, dann 20. Jahrg., S. 117.

zucker eine alkalische Kupferlösung, die unter dem Namen „Fehling'sche Lösung" (siehe unten) bekannt ist. Versetzt man die zu prüfende Flüssigkeit, z. B. zuckerhaltigen Wein, Pflanzensäfte etc., mit einigen Tropfen dieser Lösung und erwärmt, so färbt sich dieselbe selbst bei sehr geringem Zuckergehalt bald gelb bis roth von ausgeschiedenem Kupferoxydul.

Mikrochemischer Nachweis von Traubenzucker in den Pflanzengeweben.

Nicht zu dünne Quer- und Längsschnitte legt man nach Sachs einige Minuten in concentrirte Kupfervitriollösung, wäscht dieselben dann mehrmals in einer grösseren Menge reinem Wasser ab und bringt sie hierauf in kochende starke Kalilauge (etwa 1 Thl. Aetzkali auf 1 Thl. Wasser). Bei Gegenwart von Traubenzucker oder eines anderen reducirenden Körpers (Levulose, Dextrin) entsteht im Inhalt der Zellen fast augenblicklich ein zinnoberrother oder rothgelber Niederschlag von reducirtem Kupferoxydul. Diesen Niederschlag erkennt man häufig schon mit blossem Auge; unter dem Mikroskop erscheint er in den Zellen bei ziemlich starker Vergrösserung in Gestalt kleiner rundlicher Körnchen.

Quantitative Bestimmung des Traubenzuckers.

Das angegebene Verhalten des Traubenzuckers zu alkalischer Kupferlösung wird auch zur quantitativen Bestimmung desselben (und anderer Zuckerarten) benutzt. Man bedient sich dabei am besten der schon oben erwähnten „Fehling'schen Kupferlösung", die in folgender Weise bereitet wird:

Man löst 34.639 g chemisch reinen (eisenfreien) krystallisirten Kupfervitriol[1]) in etwa 200 ccm Wasser auf; in einem anderen Gefässe löst man ferner 173 g reines krystallisirtes Kaliumnatriumtartrat (weinsteins. Kali-Natron oder Seignettesalz) in 480 ccm reiner Natronlauge von 1.14 spec. Gewicht. Hierauf giesst man beide Lösungen zusammen und verdünnt die blaue, klare Flüssigkeit mit Wasser genau auf 1000 ccm. Die Lösung ist in kleinen, gut verschlossenen und stets gefüllten Flaschen an einem dunklen Orte (im Keller) aufzubewahren, weil sie anderenfalls nach längerem Stehen beim Kochen für sich schon Kupferoxydul abscheidet.; Besser ist es, die beiden Lösungen getrennt aufzubewahren und sie erst unmittelbar vor dem Gebrauch zu mischen. Auf Grund der Fehling'schen Versuche hat man bisher allgemein angenommen, 1 Aeq. Zucker reducire 10 Aeq. Kupferoxyd. Diesem Verhältniss entsprechend sind zur Reduktion von 10 ccm Fehling'scher Flüssigkeit genau 0.05 g (= 50 mg) oder zur Reduktion von 1 ccm Fehling'scher Lösung 0.005 g wasserfreier Traubenzucker erforderlich.

---

[1]) Zur Darstellung desselben genügt es, den sog. chemisch reinen (eisenfreien) Kupfervitriol des Handels einmal umzukrystallisiren, indem man die heiss gesättigte und filtrirte Lösung kalt rührt, und das zwischen Filterpapier trocken gepresste Krystallmehl 24 Stunden in dünner Schicht an einem trockenen Orte ausbreitet.

[2]) Der Zusatz von Seignettesalz geschieht, damit das Natriumhydroxyd das Kupferoxyd in Lösung erhält, was durch die Bildung von weinsaurem Kupferoxydkalinatron geschieht.

Soxhlet hat aber neuerdings nachgewiesen,[1]) dass das Reduktionsvermögen des Traubenzuckers nicht constant, sondern je nach der Concentration der Kupfer- und Zuckerlösung verschieden ist. Geringere Zuckermengen reduciren aus der gleichen Menge Fehling'scher Lösung relativ mehr Kupferoxydul, als grössere. Er stellte fest, dass in halb- bis einprocentiger Lösung 0.05 g oder 50 mg wasserfreier, ganz reiner Traubenzucker im Stande ist,

10.52 ccm unverdünnte Fehling'sche Lösung und
10.11 ccm vierfach verdünnte Fehling'sche Lösung

zu reduciren, d. h. das Kupferoxyd in Kupferoxydul umzuwandeln.[2])

Das Reduktionsverhältniss von Traubenzucker zu Kupferoxyd ist mithin nicht 1 : 10, wie bisher angenommen wurde, sondern

bei unverdünnter Fehling'scher Flüssigkeit . . . . 1 : 10.5
„ vierfach verdünnter Fehling'scher Flüssigkeit . 1 : 10.1

Wird die Fehling'sche Lösung mit 4 Volumen Wasser verdünnt, so kommt das Reduktionsvermögen des Traubenzuckers dem bisher angenommenen bis auf 1% gleich.

Ferner ist zu beachten, dass das Reduktionsvermögen des Traubenzuckers grösser wird, wenn er auf eine grössere Menge alkalischer Kupferlösung einwirkt, als er eben noch zu zersetzen vermag. Je grösser der Ueberschuss des Kupfers in der Flüssigkeit und je concentrirter diese Flüssigkeit ist, desto grösser wird das Reduktionsvermögen.

Zuckerbestimmung nach Fehling.

Mittelst der Fehling'schen Normalkupferlösung kann der Zuckergehalt in irgend einer Flüssigkeit, z. B. im Bier, im Wein, im Traubenmost, Obstmost und anderen Pflanzensäften, im diabetischen Harn u. s. w. leicht maassanalytisch oder volumetrisch durch Titriren ermittelt werden.

Die zu untersuchende Flüssigkeit darf aber nicht zu reich an Zucker sein; nöthigenfalls verdünnt man ein bestimmtes Gewicht derselben mit dem 10—20-fachen Volumen destillirten Wassers, so dass der Zuckergehalt circa $^1/_2$—1% (1 g in 100 ccm) beträgt. Traubenmost z. B. wird mit dem 20fachen Volumen verdünnt, indem man in einem 200 ccm Kolben 10 ccm Most mit destillirtem Wasser auf 200 ccm bringt.

Zur Ausführung der Zuckerbestimmung bringt man dann mittelst einer Pipette 10.1 ccm der Normalkupferlösung in eine geräumige Porcellanschale, verdünnt sie mit 40 ccm destillirtem Wasser, erhitzt bis nahe zum Sieden[3]) und lässt die zuckerhaltige, verdünnte Flüssigkeit aus einer in $^1/_{10}$ ccm getheilten Bürette zuerst absatzweise, zuletzt tropfenweise zufliessen, bis alles Kupferoxyd

---

[1]) Journal f. prakt. Chemie, 1880, S. 254 u. f.

[2]) F. Allihn hat diese Reduktionsverhältnisse durch Curven graphisch dargestellt und Formeln und Tabellen beigefügt, mit Hilfe deren man aus der gefundenen Kupfermenge die angewandte Menge Traubenzucker direkt berechnen kann (Neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie von Scheibler 1879, III., S.230.

[3]) Bei Traubenzucker genügt es, die alkalische Kupferlösung im Wasserbade auf 80 bis 90° zu erhitzen.

gerade reducirt und in Kupferoxydul umgewandelt ist, d. h. bis die blaue Farbe der Kupferlösung verschwunden und die überstehende Flüssigkeit vollkommen farblos geworden ist. Sicherer erkennt man diesen Punkt (die Endreaktion) daran, dass einige abfiltrirte noch heisse Tropfen nach dem Ansäuern mit Essigsäure oder Salzsäure auf Zusatz einer sehr verdünnten Blutlaugensalzlösung nicht mehr dunkelroth oder rosaroth gefärbt werden.

Die Berechnung ist sehr einfach; in der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter Zuckerlösung sind 0.05 g oder 50 mg Traubenzucker enthalten.

Beispiele:

1. 10 ccm eines zuckerhaltigen Weines wurden auf 100 ccm verdünnt und damit die Bürette gefüllt. In eine Porcellanschale bringt man nun 10.1 ccm Fehling'sche Normalkupferlösung, verdünnt sie mit 40 ccm Wasser und erhitzt bis nahe zum Sieden. Dann lässt man so lange vom verdünnten Wein zufliessen, bis alles Kupfer als Kupferoxydul ausgeschieden und die Endreaktion eingetreten ist. Es wurden dazu z. B. 15.4 ccm verdünnter Wein verbraucht. Mithin sind in je 15.4 ccm verdünntem Wein 0.05 g Zucker, oder, da der Wein mit der 10-fachen Menge Wasser verdünnt wurde, in je 1.54 ccm unverdünntem Wein 0.05 g Zucker, mithin in 100 ccm 3.25 g oder Procente Traubenzucker enthalten.

2. Der ausgepresste Saft aus 2 Aepfeln, die zusammen 160 g wiegen, betrage 450 ccm. Zur vollständigen Reduktion von 10.1 ccm Fehling'scher Normalkupferlösung hätte man 7.5 ccm Aepfelsaft verbraucht. Diese enthalten 0.05 g Zucker; mithin sind in 450 ccm Aepfelsaft oder in 160 g Aepfel 3 g, folglich in 100 g Aepfel 1.9% Traubenzucker.[1])

Sehr genaue Resultate werden erzielt, wenn man die Fehling'sche Zuckerbestimmung nach dem Soxhlet'schen Verfahren ausführt: [2])

In einer Bürette misst man 25 ccm der Kupfervitriollösung — 34.639 g in 500 ccm Wasser — ab, setzt dazu ein gleiches Volum (25 ccm) Seignettesalz-Natronlösung — 173 g Seignettesalz gelöst in 400 ccm Wasser und versetzt mit 100 ccm Natronlauge, enthaltend 500 g Natronhydrat im Liter —, bringt das Gemenge in eine tiefe Porcellanschale, erhitzt zum Kochen und lässt aus einer Pipette 20—25 ccm der ein- oder halbprocentigen Zuckerlösung (1 oder ½ g in 100 ccm) unter Umrühren auf einmal hinzufliessen, kocht kurze Zeit (bei Trauben- und Invertzucker 2, bei Maltose 4, bei Milchzucker 6 Minuten) und giesst hierauf die ganze Flüssigkeit in ein entsprechend grosses Faltenfilter. Eine Probe des Filtrats wird in einem Becherglase mit Essigsäure übersättigt und mit Blutlaugensalz auf Kupfer geprüft. Enthält sie Kupfer, so wird ein neuer Versuch mit mehr Zuckerlösung und der gleichen Menge Fehling'scher Lösung angestellt, zeigt sie sich kupferfrei, aber zuckerhaltig, so nimmt man 1 ccm Zuckerlösung weniger etc. etc. und fährt in der Ausführung solcher Versuche so lange fort, bis zwei Versuche, in welchen nur um 0.1 ccm verschiedene Mengen Zuckerlösung angewendet wurden, Filtrate ergeben, von denen das eine kupferhaltig, das andere kupferfrei befunden wird. Die zwischen diesen beiden Quantitäten liegende Menge Zuckerlösung kann als jene betrachtet werden, die gerade zur Zersetzung von

---

[1]) Vergl. über die Ermittelung des Zuckergehaltes: Fresenius, quantitative Analyse; Bolley, Handbuch der chem.-techn. Untersuchungen; Gohren, Anleitung zu chemischen Untersuchungen mit Rücksicht auf Landwirthschaft; Bauer, Lehrbuch der technisch-chemischen Untersuchungen. etc.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie, 1880, S. 296.

50 ccm unverdünnter Fehling'scher Lösung nothwendig ist. In der Regel wird man kaum mehr als 5—6 Versuche anzustellen haben, um die richtige Menge zu finden. (Bei der Berechnung werden die Soxhlet'schen Reduktionswerthe für die einzelnen Zuckerarten zu Grunde gelegt.) Je 0.2375 g wasserfreier, ganz reiner Traubenzucker reduciren in 1 procentiger Lösung 50 ccm unverdünnte Fehling'sche Lösung.

Gewichtsanalytische Methode der Zuckerbestimmung nach Märcker (landw. Vers.-St., 25 Bd., S. 115):

34.632 g reines schwefelsaures Kupfer einerseits und 63 g Aetznatron mit 173 g Seignettesalz andererseits werden je zu 1 l gelöst und getrennt aufbewahrt. Zur Ausführung der Zuckerbestimmung werden je 25 ccm davon in einem mit einer 100 ccm Marke versehenen Becherglase abgemessen, mit der Zuckerlösung, welche nicht mehr als höchstens 0.12 g Dextrose enthalten darf, versetzt und das Volumen auf 100 ccm ergänzt, um stets in gleicher Concentration zu arbeiten. Das Becherglas senkt man alsdann in ein Wasserbad ein, filtrirt nach 20 Minuten dauerndem Aufenthalt desselben in siedendem Wasser ab und wäscht endlich den Niederschlag von Kupferoxydul mit 300 ccm siedendem Wasser aus. In einem Platintiegel verbrannt, reducirt man endlich den Niederschlag mittels des Rose'schen Deckels im Wasserstoffstrome bei lebhafter Glühhitze. (Ein Kipp'scher Apparat ist dazu vorzüglich geeignet.)

Milligramme reducirtes Cu	entsprechen	Milligr. reiner Dextrose (wasserfrei)
196	. . . . .	111.1
194.7	. . . . .	110.0
188.5	. . . . .	105.0
182.0	. . . . .	100.0
175.1	. . . . .	95.0
167.9	. . . . .	90.0
160.4	. . . . .	85.0
152.4	. . . . .	80.0
144.4	. . . . .	75.0
135.8	. . . . .	70.0
127.0	. . . . .	65.0
117.8	. . . . .	60.0
108.2	. . . . .	55.0
98.3	. . . . .	50.0 [1])

Es gibt noch andere Methoden der Zuckerbestimmung, die sich darauf gründen, dass alkalische Quecksilberlösungen beim Erhitzen mit Traubenzucker zu metallischem Quecksilber reducirt werden. Knapp verwendet dazu eine alkalische Cyanquecksilberlösung, R. Sacchse eine alkalische Jodquecksilberlösung. Letztere wird bereitet, indem man 18 g reines und trockenes Jodquecksilber (durch Fällung einer Sublimatlösung mit Jodkalium dargestellt und bei 100° getrocknet) mit Hilfe von 25 g Jodkalium in Wasser löst, dann eine Lösung von 80 g Aetzkali in Wasser hinzufügt und auf 1000 ccm verdünnt.

Die Ausführung der Untersuchung geschieht in der Weise, dass man 40 ccm der Quecksilberlösung in einer Porcellanschale zum Sieden bringt und die etwa halbprocentige bis einprocentige Zuckerlösung zufliessen lässt, bis alles Queck-

[1]) Nach Soxhlet's Angaben sind die von Märcker ermittelten Zahlen für das reducirte Kupfer um 1—2 % zu niedrig.

silber ausgefällt ist. Um genau diesen Punkt zu finden, filtrirt man von der heissen Flüssigkeit einige Tropfen ab und prüft das Filtrat in einem kleinen Porcellanschälchen mit einer alkalischen Zinnoxydullösung, welche man sich durch Uebersättigen einer Lösung des käuflichen Zinnsalzes mit Alkali bereitet. Dieses Reagens erzeugt in Quecksilberlösungen einen schwarzen Niederschlag von Quecksilberoxydul, in noch so sehr verdünnten Lösungen eine braune Trübung. Sobald in der herausgenommenen Probe die Zinnoxydullösung keine Färbung mehr hervorbringt, ist alles Quecksilber ausgefällt und der Versuch beendigt. 40 ccm der Quecksilberlösung entsprechen nach Soxhlet 0.130 g (130 mg) ganz reinem wasserfreien Traubenzucker. Für weniger reinen Zucker fand Sacchse früher 0.1342 g oder 134.2 mg.

Enthält eine Flüssigkeit neben Traubenzucker oder Invertzucker noch einen Körper, der wie Rohrzucker und Dextrin, ohne unmittelbar reducirend zu wirken, unter dem Einfluss der stark alkalischen Fehling'schen oder Sacchse'schen Lösung bald in einen reducirenden Zucker übergeht, so lässt sich die Kupfer- und Quecksilbermethode zur Bestimmung des Trauben- oder Fruchtzuckers nur dann anwenden, wenn bei der Ausführung der Untersuchung die Normallösungen auf die Zuckerlösung so kurz einwirken, dass die Metalle durch den rasch reducirenden Trauben- oder Invertzucker früher aus der Lösung geschafft werden, als die Wirkung des Rohrzuckers beginnt. Dies lässt sich dadurch erreichen, dass man beim Titriren die Kupferlösung nur so lange kocht, als nothwendig ist, um die Reduktion zu bewirken, wozu bei Trauben- und Invertzucker 2 Minuten hinreichen, und dass man die Zuckerlösung zur Fehling'schen oder Sacchs'schen Flüssigkeit nicht nach und nach portionenweise zufliessen lässt, sondern wie es beim Soxhlet'schen Verfahren geschieht, eine entsprechende Menge sofort auf einmal zusetzt.

F. Heinrich empfiehlt zur Bestimmung von Invertzucker neben Rohrzucker als Normallösung eine schwach alkalische Quecksilberlösung, die durch Auflösen von 18 g reinem Jodquecksilber, 25 g Jodkalium und 10 g Aetzkali in 1000 ccm Wasser bereitet wird.

Durch den geringen Alkaligehalt dieser Jodquecksilberlösung wird die Umwandlung des Rohrzuckers in reducirende Zuckerarten verhindert oder doch sehr erschwert und verzögert. 40 ccm dieser Quecksilberlösung reduciren 0.1278 g Traubenzucker in halbprocentiger Lösung.[1])

Dieses Reagens ist auch zur qualitativen Nachweisung von Invertzucker neben Rohrzucker brauchbar. Setzt man schwach alkalische Jodquecksilberlösung zur kalten Zuckerlösung und erhitzt, so bildet sich zuerst ein grünlich gelber Niederschlag (von Quecksilberjodür), der bei längerem Erhitzen durch weitere Reduktion in einen grauen Niederschlag von Quecksilber übergeht.

2. Levulose,
Fruchtzucker, Schleimzucker, unkrystallisirbarer Zucker, linksdrehender Zucker.

$C_6H_{12}O_6$.

Dieser Zucker ist im Pflanzenreiche ebenso verbreitet wie Traubenzucker; er kommt aber für sich allein in den Pflanzen nicht vor, sondern

[1]) Sacchse, phytochemische Untersuchungen, S. 93.

findet sich stets gemengt mit Traubenzucker, häufig auch mit etwas Rohrzucker, im Safte vieler reifen Früchte, im Traubensaft (Most), in den Obstsorten und Beerenfrüchten, in geringer Menge auch im Frühjahrssaft der Birken,[1]) Hainbuchen und Linden. Ferner bildet er den flüssigen Bestandtheil des Honigs und den Hauptbestandtheil des gemeinen Syrups (Melasse).

Levulose bildet sich beim Kochen von Inulin mit verdünnten Säuren (S. 220).

Vom Traubenzucker unterscheidet sich diese Zuckerart vorzugsweise dadurch, dass sie unfähig ist zu krystallisiren, stets flüssig bleibt und im reinen Zustande einen farblosen Syrup bildet, der eben so süss schmeckt, wie Rohrzucker. Die wässerige Lösung desselben lenkt den polarisirten Lichtstrahl nicht nach rechts, sondern stark nach links ab, weshalb er linksdrehender Zucker, Levulose oder Lävulose (laevus, links) genannt wird. Sein Rotationsvermögen beträgt bei 15 ° C. — 106 °.

Mit Hefe geht er direkt in Gährung über, vergährt aber langsamer als Traubenzucker. Bei der Gährung des Weinmostes vergährt zuerst der Traubenzucker und später erst die Levulose.

Gegen alkalische Kupferlösung (Fehling'sche Lösung) verhält er sich wie Traubenzucker, nur ist sein Reductionsvermögen geringer; 0.05 g Levulose können (in 1proc. Lösung) nur 9.72 ccm unverdünnte und 9.30 ccm vierfach verdünnte Fehling'sche Lösung reduciren.

Wird eine verdünnte ca. 10procentige Rohrzuckerlösung (Hutzucker) längere Zeit unter Zusatz sehr geringer Mengen verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure im Wasserbade auf 100 ° erhitzt, so verliert der Rohrzucker seine Krystallisirbarkeit und geht durch Aufnahme von Wasser in ein Gemenge von Levulose und Traubenzucker (Dextrose) über.

$$\underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underbrace{\underset{\text{Traubenzucker}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Levulose}}{C_6H_{12}O_6}}_{\text{Invertzucker.}}$$

Ein ähnlicher Process scheint beim Reifen des Obstes durch Einwirkung eines stickstoffhaltigen Fermentes vorzugehen, denn im unreifen Obst ist Rohrzucker enthalten.

---

[1]) Eine mittlere Birke gibt beim Anbohren im Frühjahr etwa 8 l Saft, der bis 2% Zucker enthält. Am Harz, in Kurland, Liefland u. a. Orten wird durch Gähren des Saftes eine moussirende weinige Flüssigkeit dargestellt, der „Birkenchampagner" oder das „Birkenwasser". Mit Beginn der Blutung ist der Zuckergehalt des Birkensaftes am grössten; mit fortschreitender Knospen- und Blattentwickelung nimmt er continuirlich bis zum Ende der Blutungsperiode ab — ein Beweis, dass er zur Knospenentfaltung und Blattbildung verbraucht wird. Mit Beginn der wärmeren Jahreszeit scheint er aus dem im Holze und in der Rinde abgelagerten Stärkemehl durch chemische Metamorphose zu entstehen (Schröder).

Solche Gemenge von gleichen Gewichtstheilen Levulose und Dextrose bezeichnet man als

Invertzucker (umgewandelten Zucker). Dieser Zucker bildet den Hauptbestandtheil des Honigs, findet sich im Traubenmoste und in unseren reifen Obstsorten, häufig noch neben Rohrzucker. Er ist jedenfalls aus Rohrzucker durch Einwirkung eines Fermentes hervorgegangen. Bisher glaubte man, die Inversion des Rohrzuckers in den Früchten werde durch den Säuregehalt der selben veranlasst. Buignet hat aber nachgewiesen, dass der Säuregehalt des Obstes in keiner bestimmten Beziehung zum Invert- und Rohrzuckergehalt desselben steht.

Der Honigthau, der in sehr warmen und trocknen Jahren bisweilen als eine klebrige, sehr süsse Materie oder in Tropfen auf den Blättern der Linde, der Traubenkirsche, Zwetschgen-, Birken und anderen Bäumen sich findet und vorzugsweise die Unterseite derselben überzieht, besteht nach den Untersuchungen von Boussingault aus einem Gemenge von Rohrzucker, Invertzucker und Dextrin. 100 Thle. des Honigthaues einer Linde enthielten:

	am 22. Juli 1869	am 1. Aug. 1869
Rohrzucker	48.86	55.44
Invertzucker	28.59	24.75
Dextrin	22.55	19.81
	100.00	100.00

Ob der Honigthau durch den After der Blattläuse ausgespritzt wird, also ein Excrement derselben sei, oder ob er in Folge eines krankhaften Zustandes der Blätter aus denselben ausgeschieden wird, ist noch nicht entschieden. Wie bedeutend die Bildung von Honigthau sein kann, geht aus Boussingaults Beobachtung hervor, dass während eines einzigen warmen Julitages auf ungefähr 120 Quadratmetern Lindenblattfläche zwei bis drei Kilogramm Honigthau abgesondert wurden. Dieser süsse Saft lockt Ameisen, Bienen, Fliegen etc. an, die sich von dem Zucker ernähren.

Der Invertzucker (künstlicher Honig) ist syrupartig, bei längerem Stehen scheidet sich daraus Traubenzucker krystallinisch aus. Er reducirt alkalische Kupferlösung (Fehling'sche Lösung) ebenso leicht und rasch wie Traubenzucker, aber sein Reduktionsvermögen ist um 4 % niedriger, denn 0,05 g (50 mg) Invertzucker sind im Stande in

1 procent. Lösung nur 10.12 ccm unverdünnte und
9.70 ccm vierfach verdünnte Fehling'sche Lösung

zu reduciren.

Der polarisirte Lichtstrahl wird von Invertzuckerlösungen nach links abgelenkt, indem die Linksdrehung der Levulose viel stärker ist, als die Rechtsdrehung der Dextrose.

Sein Drehungsvermögen beträgt — 26. 652.

Bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser nimmt Invertzucker direkt 2 At. Wasserstoff auf und verwandelt sich in Mannit:

$$\underset{\text{Invertzucker}}{C_6H_{12}O_6} + 2\,H = \underset{\text{Mannit}}{C_6H_{14}O_6}$$

B. Nichtgährungsfähige Zuckerarten

von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$.

Sorbit oder Vogelbeerzucker kommt neben Traubenzucker im Safte der Vogelbeeren (Sorbus aucuparia) vor. Er krystallisirt rhombisch, schmeckt ebenso süss wie Rohrzucker, knirscht zwischen den Zähnen, ist im Wasser leicht, in Alkohol sehr wenig löslich. Seine Lösung dreht den polarisirten Lichtstrahl stark nach links und reducirt alkalische Kupferlösung.

Inosit kommt in geringer Menge in den unreifen Früchten der Bohnen, Erbsen, Linsen, in den jungen Blättern der Esche, im Weinlaub, im Saft der Weintrauben, im Traubenmost und im Wein vor. Ausserdem wurde er im Muskelfleische, in der Lunge, Milz, Leber, in den Nieren und im Gehirn nachgewiesen und heisst deshalb auch Muskelzucker.

Er bildet blumenkohlartige krystallinische Massen oder auch grosse, farblose Krystalle; schmeckt süss, ist im Wasser leicht löslich, unlöslich in absolutem Alkohol. Seine Lösung ist ohne Wirkung auf den polarisirten Lichtstrahl und reducirt alkalische Kupferlösung nicht.

Arabinose, Pectinose oder Gummizucker, eine Zuckerart, die von Scheibler im Jahre 1868 entdeckt und aus dem Gummi der Zuckerrübe dargestellt wurde. In Pflanzensäften wurde sie bis jetzt noch nicht nachgewiesen, sie bildet sich bei längerem Erhitzen der Arabinsäure mit verdünnter Schwefelsäure. Um sie aus arabischem Gummi oder aus Kirschgummi darzustellen, wird zuerst die Arabinsäure möglichst rein abgeschieden, diese dann mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, das Filtrat bis zum dünnen Syrup eingedampft und dann so lange 90proc. Alkohol zugesetzt, bis sich keine Trübung mehr bemerkbar macht. Man entfärbt dann die alkoholische Zuckerlösung mittelst Thierkohle, dampft wiederum zur Syrupdicke ein und lässt den Zucker in der Kälte aus krystallisiren.

Die Arabinose bildet weisse krystallinische Massen, schmeckt süss, löst sich leicht in Wasser, namentlich kochendem, und ist in absolutem Alkohol unlöslich. Ihre Lösung dreht den polarisirten Lichtstrahl sehr stark nach rechts (+ 116 bis 121 °), reducirt alkalische Kupferlösung ebenso leicht wie Lactose (vergl. Milchzucker), beide liefern durch Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure und sind mit Hefe nicht gährungsfähig. Arabinohe ist somit identisch mit Lactose (Kiliani, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 2304).

Zuckerarten der Rohrzucker-Gruppe

von der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$.

1. Rohrzucker,

Saccharose, gemeiner Zucker, Rübenzucker,

enthält in 100 Theilen:	Kohlenstoff	42.1
	Wasserstoff	6.5
	Sauerstoff	51.4
		100.0

Vorkommen in den Pflanzen. In grösserer oder geringerer Menge findet sich Rohrzucker gelöst in sehr vielen Pflanzensäften und findet vielfache Verwendung. Am zuckerreichsten ist der Saft des in Ostindien einheimischen Zuckerrohrs (Saccharum officinarum) mit 16—18 % Zucker, dann folgt die Runkel- oder Zuckerrübe mit 10—12 %, bei welcher aber durch zweckmässige Düngung und sorgfältige Pflege der Pflanze vereinzelt gelungen ist, den Zuckergehalt auf 14 % und darüber zu erhöhen.[1]) Reich ist ferner der Saft der Zuckerhirse (Sorghum saccharatum) mit 10—11 %, der Maisstengel mit 5—7 und der gelben Mohrrüben mit 7—8 %. Auch im Fleisch der Melonen und Kürbisse, in den Früchten der Ananas, in den essbaren Kastanien, im Johannisbrod, in den Wurzeln und Halmen der Gräser, insbesondere im Getreidehalme vor und während der Blüthe, im Nektar vieler Blüthen findet sich Rohrzucker in beträchtlicher Menge. Gemeinschaftlich mit Trauben- und Fruchtzucker (Invertzucker) kommt er im Honig und in vielen Obstsorten (Erdbeeren, Himbeeren, Aprikosen, Mirabellen, Pflaumen etc.) vor. Endlich bildet er einen Bestandtheil des Saftes mehrerer Palmenarten und des Frühlingssaftes der Ahornarten, namentlich des Zuckerahorns (Acer saccharinum); beim Anbohren der Stämme oder aus Wunden fliesst der Saft von selbst aus. (Bluten der Bäume).

Der Zuckerahorn bildet in Nordamerika geschlossene Wälder; sein Saft enthält ca. 8 % Rohrzucker. Viel zuckerärmer ist der Frühlingssaft unserer europäischen Ahornarten. Je nach Zeit und Ort der Aufsammlung (ob oben, unten oder in der Mitte des Stammes) finden sich im

---

[1]) Die Anwendung von übermässigem Dünger und namentlich von Chili-Salpeter muss bei der Rübencultur vermieden werden, weil dadurch der Zuckergehalt in hohem Grade herabgedrückt wird. Ueberhaupt lieben Zuckerfabrikanten keine Rüben, die auf frisch gedüngtem Boden gewachsen sind, sie ziehen ungedüngte, in 2. Tracht oder etwa mit Stassfurter Kalisalzen gedüngte Rüben vor, weil sie auf frisch gedüngtem Boden reicher an Eiweissstoffen, dafür aber ärmer an Zucker werden. In kalten nassen Jahren sind die Rüben zuckerärmer als in warmen Jahren.

Acer platanoides (Spitzahorn) . . . . . 1.2 bis 3.5 %
„ pseudoplatanus (gem. Ahorn) . . . . 1.2 „ 2 %
„ campestre (Feldahorn oder Masholder) 1.0 „ 2 %

Rohrzucker. 100 Pfd. Ahornsaft liefern daher höchstens 2, in der Regel aber kaum 1 Pfd. Zucker. Wird Ahornbäumen mehrere Jahre hinter einander der Saft entzogen, so werden sie kränklich und sterben nach einigen Jahren ganz ab.

Gewinnung des Rohrzuckers. Rohrzucker kann bis jetzt nicht auf künstlichem Wege dargestellt werden; er wird in Zuckerfabriken aus dem Safte verschiedener Pflanzen im Grossen abgeschieden. Als Material für die Fabrikation von Rohrzucker benutzt man in Ost- und Westindien, dann in Südamerika den Saft des Zuckerrohrs, das bis jetzt noch die grösste Quantität alles verbrauchten Zuckers liefert;

in Europa den Saft der Runkel- oder Zuckerrüben (Rübenzucker);

in Nordamerika den Saft des Zuckerahorns (Ahornzucker);

in den südlich gelegenen Staaten Nord-Amerikas, namentlich in Ohio, Missisippi, Illinois und Indiana, dann in China die Zuckerhirse (Sorghum-Zucker);

in Indien und dem indischen Archipel den Saft verschiedener Palmen, namentlich der Dattelpalme uud Cocospalme (Palmenzucker [1]).

Die Fabrikation des Zuckers aus Zuckerrohr, Runkelrüben etc. beruht darauf, dass man den ausgepressten Saft mit etwas Kalkmilch versetzt, um vorhandene freie organische Säuren zu sättigen, den gebildeten löslichen Zuckerkalk durch Kohlensäuregas zersetzt, nach dem Entkalken den Saft zum Kochen erhitzt und dann rasch, am besten im luftverdünnten Raume (in sog. Vacuumpfannen) bei ca. 60° C. bis zur Syrupdicke verdampft. Beim Erkalten desselben scheidet sich bräunlich gefärbter Rohzucker krystallinisch ab, in der Mutterlauge bleibt die Melasse als dicker, brauner, nicht krystallisirbarer Syrup zurück, der meist zur Rumbereitung verwendet wird oder für sich in den Handel kommt. Um den Rohzucker zu reinigen (zu raffiniren), löst man ihn in wenig Wasser, klärt die Auflösung mit Ochsenblut (durch dessen gerinnendes Eiweiss) und entfärbt die Flüssigkeit, indem man sie durch Knochenkohle filtriren lässt. Das Filtrat wird in Vacuumpfannen so weit abgedampft, bis sich Krystalle ausscheiden, dann in thönerne Hutformen gebracht, in welchen sich beim Erkalten unter öfterem Umrühren krystallinisch körniger Zucker (Hutzucker) ausscheidet, aus dem noch vorhandener Syrup (Melasse) durch die untere Oeffnung der Formen von selbst abfliesst, theils durch das sog. Decken entfernt wird, d. h. durch Aufgiessen einer reinen Zuckerlösung, die bei ihrem Durchsickern den braunen Syrup nach der Spitze hin verdrängt. In neuerer Zeit geschieht die Entfernung des Syrups durch Schleudern in Centrifugalmaschinen. Der reinste

[1]) Im Jahre 1875 wurden producirt Rohrzucker aus Zuckerrohr 63 000 000 Ctr., aus Zuckerrüben 20 240 000 Ctr., aus Zuckerahorn 2 250 000 Ctr., aus verschiedenen Palmenarten 2 240 000 Ctr. und aus Zuckerhirse 640 000 Ctr.

Zucker heisst Raffinade, dann folgt Melis, Lumpen- oder Kochzucker und Farinzucker[1]).

Will man den Zucker in schönen Krystallen als Kandiszucker haben, so werden in die bis zum Krystallisationspunkte eingedampfte Zuckerlösung Bindfäden oder Holzstäbchen gehängt, an welche sich die Krystalle ansetzen.

Von den 16—18 % Zucker, die im Zuckerrohre sich finden, gewinnt man in der Regel nicht viel mehr als 8 % krystallisirten Zucker, der übrige Theil geht bei der Abscheidung verloren. Ein Hectar Land gibt in einem Jahre 2000 bis 6000 kg Zucker.

Die Gewinnung des Zuckers aus dem Zuckerahorn geschieht in Nordamerika in der Weise, dass man die 20—60jährigen Bäume auf der Südseite im Frühjahre (vom März bis zum Mai) anbohrt, ehe die Knospen aufbrechen. Den ausfliessenden Saft sammelt man alle 24 Stunden, versetzt ihn mit etwas Kalkmilch, um das Sauerwerden desselben zu verhüten, verdunstet bei gelindem Feuer zur Syrupsdicke und lässt den Zucker beim Erkalten herauskrystallisiren. Aus 40—50 kg Saft erhält man etwa 1 kg Zucker. Ein mittlerer Baum liefert jährlich 2—2½ kg Zucker. Im Ganzen beträgt die jährliche Produktion an Ahornzucker in Nordamerika etwa 16 Millionen Kilo, die für den Lokalbedarf verwendet und von den Farmern selbst consumirt werden.

Die Entdeckung des Rohrzuckers im Safte der Runkelrüben erfolgte im Jahre 1747 durch den Apotheker und Chemiker Marggraf in Berlin. Den ersten Anlass zur Gewinnung des Zuckers aus den Zuckerrüben gab die Continentalsperre und die damit verbundene enorme Preissteigerung des Colonialzuckers, welcher im Jahre 1811 bis zu 6 Mark pro Pfund verkauft wurde.

Ein Schüler von Marggraf (Achard) errichtete die erste Runkelrübenzuckerfabrik im Jahre 1801 zu Cunern in Schlesien, aber erst zu Ende der zwanziger und Anfang der dreissiger Jahre konnte in Deutschland die Fabrikation des Rohrzuckers aus Rüben feste Wurzel fassen; seit dem Jahre 1840 hat sie einen wahrhaft riesigen Aufschwung genommen.

Das gegenwärtig in Deutschland alljährlich mit Zuckerrüben bebaute Areal beträgt etwa 18 Quadratmeilen; darauf werden ca. 70½ Millionen Centner Rüben gebaut, aus denen 5 800 000 Ctr. Rohzucker gewonnen werden. Zur Herstellung eines Centners Rohzucker sind bei den jetzigen verbesserten Einrichtungen etwa 12 bis 12½ Ctr. Rüben erforderlich, im Jahre 1840 gebrauchte man dazu noch 17 Ctr.[2])

Im Jahre 1875/76 bestanden in Deutschland 335 Rübenzuckerfabriken, die im Ganzen 83 194 970 Ctr. Rüben verarbeiteten und ca. 6 665 600 Ctr. Rohrzucker producirten, im Jahre 1877/78 steigerte sich die Produktion an Rohzucker auf 7 560 181 Ctr., wovon 1 980 238 Ctr. ausgeführt wurden. Die Einfuhr betrug nur 179 779 Ctr., es hat also eine beträchtliche Ueberproduktion stattgefunden. Die Gesammtproduktion an Zucker aus verschiedenen Pflanzen auf der ganzen Erde kann auf 55½ Millionen Centner geschätzt werden.

---

[1]) Ausführlich ist die Zuckerfabrikation beschrieben in dem vortrefflichen Werke von Stohmann, Handbuch der Zuckerfabrikation und in Stammer's Lehrbuch der Zuckerfabrikation.

[2]) Hofmann, Bericht über die Entwickelung der chem. Industrie. III. Heft, 1877.

Eigenschaften des Rohrzuckers. Rohrzucker ist leicht krystallisirbar; in Form grosser, farbloser Prismen, die dem monoklinischen System angehören, kommt er als Kandiszucker[1]), in Form einer weissen, krystallinisch-körnigen Masse als Hutzucker, geschmolzen und amorph als Gerstenzucker im Handel vor.

Durch Umkrystallisiren aus 80procentigem Alkohol oder durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser kann der Zucker des Handels ganz rein (frei von Melasse etc.) erhalten werden.

Er besitzt einen intensiv süssen Geschmack, leuchtet im Dunkeln beim Zerschlagen oder Stossen, ist in Wasser sehr leicht löslich, in absolutem Alkohol und in Aether unlöslich.[2]) In Weingeist löst er sich um so schwieriger auf, je ärmer dieser an Wasser ist. Die wässerige Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab (spec. Drehungsvermögen + 73.8 °).

Die Grösse der Ablenkung oder der Drehungswinkel ist genau proportional dem Zuckergehalt und der Dicke der Schicht der Lösung, durch welche das polarisirte Licht geht. Ist diese Schicht immer gleich dick, so lässt sich aus der Ablenkung der Zuckergehalt einer Lösung direkt ermitteln.

Es gründet sich darauf eine leicht ausführbare, den praktischen Zwecken entsprechende Methode mittelst eines (Mitscherlich'schen, Soleil'schen oder Wild'schen) Polarisationsapparates den Zuckergehalt im

---

[1]) Der Kandiszucker wird fast ausschliesslich aus Colonialzucker gewonnen. Die Zuckerlösungen lässt man in mit Fäden durchzogenen Gefässen krystallisiren. Sehr viel Kandiszucker wird in Hamburg dargestellt.

[2]) Je höher das spec. Gew. einer Zuckerlösung ist, desto grösser ist ihr Zuckergehalt. Bestimmt man daher mittelst eines gewöhnlichen oder eines zu diesem Zwecke construirten Aräometers, eines sog. Saccharometers, das spec. Gew. derselben, so kann man daraus auf den Zuckergehalt schliessen. Aus eigens dafür berechneten Tabellen kann man dann sofort aus dem spec. Gew. den Procentgehalt des Zuckers ersehen (aräometrische Zuckerbestimmung). Diese Methode liefert jedoch nur dann richtige Resultate, wenn ausser Zucker keine anderen auf das spec. Gew. der Lösung Einfluss nehmenden Bestandtheile (Gummi, Albumin, Mineralsalze, Säuren etc.) vorhanden sind. Höchst mangelhaft ist deshalb diese Methode bei Rübensaft und Traubenmost, weil auch die übrigen Bestandtheile dieser Pflanzensäfte auf das spec. Gew. Einfluss haben. Hierher gehören auch die Mostwaagen von Babo und Oechsle, welche um so mehr Grade anzeigen, je mehr Zucker der Most enthält. So zweckmässig sie zur annähernden Beurtheilung des Mostes sind, darf man doch nicht vergessen, dass nicht nur der Zucker, sondern noch manche andere Stoffe (Säuren) im Most auf die Mostwaage einwirken. 83 Grad der Oechsle'schen Mostwaage entsprechen 20 Extraktmenge (Saccharometeranzeige). Der Most enthält dann 17 % Zucker und 3 % andere Extraktivstoffe (Weinstein, Mineralstoffe u. s. w.). Die Babo'sche oder Klosterneuburger Mostwaage gibt nicht den gesammten Extraktgehalt, sondern annähernd richtig den Zuckergehalt des Mostes bei der Temperatur von 17.5 ° in Gewichtsprocenten an.

Rübensafte, Traubenmost und anderen Pflanzensäften zu bestimmen (optische Methode der Zuckerbestimmung).[1])

Wird eine wässerige Rohrzuckerlösung längere Zeit gekocht, so verliert der Zucker nach und nach die Fähigeit zu krystallisiren, indem er sich in Trauben- und Fruchtzucker (Invertzucker) verwandelt, — eine Eigenschaft, die für die Zuckersiedereien von grosser Bedeutung ist.

Diese Umwandlung erfolgt auch, wenn eine Zuckerlösung mit Luft (Pilzkeimen) in Berührung längere Zeit dem Lichte ausgesetzt wird. Viel schneller verwandelt sich Rohrzucker in Invertzucker, wenn eine wässerige Lösung desselben mit sehr geringen Mengen verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure oder mit einer stärkeren organischen Säure (Weinsteinsäure, Citronensäure) unter Erneuerung des verdunstenden Wassers einige Zeit gekocht wird. Unter Aufnahme von Wasser spaltet er sich dabei in ein Gemenge von gleichen Theilen Trauben- und Fruchtzucker (Invertzucker S. 254). Dieselbe Veränderung erleidet er durch Einwirkung eines löslichen, in der Hefe enthaltenen Fermentes (Invertin). Eine Rokrzuckerlösung wird erst gährungsfähig, wenn diese Inversion des Zuckers durch die Hefe erfolgt ist. Rohrzucker ist daher eine indirekt gährungsfähige Zuckerart. 5 Theile derselben liefern bei der Gährung so viel Alkohol als 6 Theile Traubenzucker.

Beim Erhitzen bis auf 180° schmilzt Rohrzucker zu einer klaren, gelblichen Flüssigkeit, welche nach raschem Erkalten zu einer durchsichtigen, amorphen Masse (Gerstenzucker) erstarrt, die beim Aufbewahren nach einigen Wochen von selbst wieder krystallinisch, trübe und undurchsichtig wird.

Bei stärkerem Erhitzen auf 210—220° färbt sich Zucker gelb, hellbraun, endlich dunkelbraun, verliert seinen süssen Geschmack, wird bitter und verwandelt sich unter Abgabe von Wasser in Caramel oder gebrannten Zucker, der zur Bereitung von Couleur benutzt wird (S. 243). Noch stärker erhitzt, bläht sich der Zucker auf und verkohlt, es entstehen gasförmige, brennbare und zum Theil sauer reagirende Zersetzungsprodukte: Sumpfgas und Kohlenoxyd, dann Kohlensäure, brenzliches Oel, Essigsäure und Ameisensäure, als Rückstand bleibt eine sehr poröse, leichte und glänzende Kohle (Zuckerkohle).

Wird Rohrzucker längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure oder

---

[1]) Näheres über die optische und aräometrische Zuckerprobe findet sich in den bei der quantitativen Bestimmung des Traubenzuckers citirten analytisch-technischen Werken. Sehr ausführlich ist dieser Gegenstand behandelt in Dr. H. Landolt, das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen und die prakt. Anwendung desselben. Braunschweig, 1879 Fr. Vieweg u. Sohn.

Salzsäue gekocht, so geht er in braune, humusähnliche Körper (Ulmin und Humin) über. Man kann auf diese Weise künstlichen Humus[1]) in Form eines schwarzbraunen, äusserst lockeren Pulvers darstellen, das stickstofffrei ist (Unterschied vom natürlichen Humus).

Uebergiesst man gepulverten Rohrzucker (oder Zuckersyrup) unter Umrühren mit einem Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure, so färbt er sich unter Entwickelung von schwefeliger und Ameisensäure schwarz, er verkohlt und bläht sich dabei stark auf.

Mit Salpetersäure gelinde erwärmt, geht er durch Oxydation in Zuckersäure und Weinsäure, beim Kochen in Oxalsäure über.

Mit verschiedenen Basen oder Metalloxyden, mit Kalk, Baryt, Bleioxyd, Kali, Natron geht Zucker Verbindungen ein und bildet Saccharate.

Setzt man zu einer Zuckerlösung (1 Theil Zucker in 3 Theile Wasser gelöst) etwas Kalkhydrat (Kalkmilch), erwärmt auf 60 bis 70 ° und lässt die Mischung einige Tage lang stehen, so löst sich ein grosser Theil des Kalkes unter Bildung von Zuckerkalk zu einer klaren, nicht mehr süss schmeckenden Flüssigkeit auf.[2]) Leitet man durch dieselbe Kohlensäuregas (oder setzt irgend eine andere Säure hinzu), so wird der Zuckerkalk mit Leichtigkeit zersetzt, der Kalk als kohlensaures Salz gefällt, während der Zucker unverändert in die Lösung übergeht. Man macht davon in den Zuckerfabriken Gebrauch, um aus dem Zuckersaft den Kalk, der als Zuckerkalk vorhanden ist, abzuscheiden.

Erkennung und quantitative Bestimmung des Rohrzuckers. Die Erkennung von Rohrzucker in Flüssigkeiten ist leicht, sobald diese keine anderen Zuckerarten gleichzeitig enthalten. Es genügt dann eine optische Untersuchung im Polarisationsapparate oder eine chemische Prüfung.

Kocht man Rohrzuckerlösung kurze Zeit mit mässig starker Kalilauge, so färbt sie sich gelb; ist Traubenzucker vorhanden, so tritt eine braune Färbung ein. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, wird Rohrzuckerlösung rasch braun oder schwarz, während diese Umwandlung bei Traubenzucker erst später erfolgt.

Sichere ist eine Prüfung mit alkalischer Kupferlösung (Fehling'scher Flüssigkeit). Letztere wird von reinen Rohrzuckerlösungen in der Kälte nicht reducirt; die Reduktion oder allmähliche Ausscheidung von rothem

---

[1]) Aus 100 Pfd. weissem Colonialzucker erhält man nur ca. 22 Pfd. Humus.

[2]) Jeder, der mit Bauen zu thun hat, weiss, wie gefährlich der gelöschte Kalk ist, wenn er ins Auge gelangt. Wäscht man die Augen mit kaltem Zuckerwasser aus, so wird die ätzende Wirkung desselben durch die Bildung von Zuckerkalk beseitigt, welcher das Auge nicht angreift.

Kupferoxydul erfolgt erst, wenn die mit Fehling'scher Lösung versetzte Flüssigkeit einige Zeit gekocht wird. Durch die Einwirkung der alkalisch reagirenden Kupferlösung geht dann ein Theil des Rohrzuckers in Invertzucker über. Erfolgt auf Zusatz einiger Tropfen Fehling'scher Lösung schon bei gelindem Erwärmen rasch ein gelber oder rother Niederschlag, so kann man daraus auf die Anwesenheit von Trauben- oder Invertzucker schliessen.

Wird eine Rohrzuckerlösung vorher mit etwas verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gekocht und der Rohrzucker in Invertzucker verwandelt (invertirt), so findet die Reduktion sehr leicht statt. Man benutzt dieses Verhalten, um Rohrzucker auf chemischem Wege quantitativ zu bestimmen.

Es wird zu diesem Zwecke die zu untersuchende Flüssigkeit mit wenig verdünnter Schwefelsäure versetzt und unter Erneuerung des verdunsteten Wassers so lange gekocht, bis der Rohrzucker vollständig invertirt ist. Dann wird die freie Säure durch eine verdünnte Lösung von Natriumcarbonat neutralisirt, das Ganze so stark verdünnt, dass die Flüssigkeit nur etwa 1% Zucker enthält und nun nach der Fehling'schen Methode bestimmt (S. 250). 100 Theile Invertzucker entsprechen 95 Theilen Rohrzucker.

Kommt in einer Flüssigkeit (in Weinen, Pflanzensäften) Rohrzucker neben Trauben- oder Fruchtzucker vor, so wird nach der früher beschriebenen Fehling'schen Methode zunächst der Trauben- oder Fruchtzucker bestimmt, dann der vorhandene Rohrzucker durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Invertzucker umgewandelt und dieser wiederholt mit der Fehling'schen Lösung ermittelt.

Für den direkten Nachweis von Rohrzucker in Pflanzengeweben fehlt noch ein sicheres mikrochemisches Reagens. Enthält eine Pflanze viel Rohrzucker, wie z. B. die Runkelrübe, so nimmt ein mit Kupfervitriollösung getränkter Querschnitt in Kalilauge eine schöne blaue Färbung an, die auch beim Erwärmen nicht verschwindet, weil keine Reduktion zu Kupferoxydul erfolgt (Sachs).

2. Maltose,

Malzzucker, Malzglucose.

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O.$$

Schon im Jahre 1847 machte Dubrunfaut darauf aufmerksam, dass der im Malz, sowie im Bier und in der Bierwürze enthaltene Zucker nicht identisch sei mit Traubenzucker, sondern als ein zwischen Traubenzucker und Dextrin stehender Körper angesehen werden müsse. Durch die Arbeiten von O'Sullivan und E. Schulze im Jahre 1874 wurde dies bestätigt und das verschiedene Verhalten dieser beiden Zuckerarten näher festgestellt. Seitdem weiss man, dass durch Einwirkung des im Malze oder in der gekeimten Gerste enthaltenen Fermentes (der Diastase) auf Stärkemehl nicht wie man bisher glaubte neben Dextrin Traubenzucker, sondern

eine eigenthümliche Zuckerart entsteht, die Dubrunfaut mit dem Namen Maltose bezeichnet hat.

Man erhält reine Maltose aus Stärkekleister, indem man diesen mit bei 40° bereitetem wässerigen Malzauszug 1 Stunde lang bei 60—65° digerirt, dann zum Kochen erhitzt, filtrirt und die klare Lösung zur Syrupdicke abdampft. Um das vorhandene Dextrin zu entfernen, kocht man diesen Syrup mehrere Male mit 90procentigem Alkohol aus, destillirt den Alkohol zum grossen Theile ab, verdunstet das Filtrat zum dicken Syrup und lässt krystallisiren. Der den kleinen Kryställchen anhaftende braune Syrup wird auf einem Trichter durch Waschen mit Methylalkohol entfernt und die Maltose dann aus 80procentigem Weingeist oder aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt. 100 Theile Stärke liefern 1 Theil reine Maltose.[1])

Reine Maltose bildet weisse, durchscheinende, harte, glänzende Krystalle, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren. In Weingeist löst sie sich weniger leicht als Traubenzucker, und ihre wässerige Lösung lenkt das polarisirte Licht viel stärker nach rechts als Rohrzucker und Traubenzucker. Das spec. Drehungsvermögen der wasserfreien Substanz wurde von Schulze = + 149.5° gefunden; nach neueren Bestimmungen von Soxhlet beträgt dasselbe in einer 20procentigen Lösung bei 15° = + 139.3°.

Alkalische Kupferlösung wird von Maltose nicht nur langsamer, sondern auch in viel geringerer Menge reducirt, als von Trauben- und Invertzucker; denn 0.05 g (50 mg) Maltose reduciren nach Soxhlet in 1 proc. Lösung nur

6.42 ccm unverdünnte und
6.75 ccm vierfach verdünnte

Fehling'sche Lösung, während die gleiche Menge Traubenzucker im Stande ist, 10.52 ccm unverdünnte und 10.11 ccm vierfach verdünnte Fehling'sche Lösung zu reduciren.

Das Reduktionsvermögen reiner Maltose beträgt somit in Bezug auf unverdünnte Fehling'sche Lösung nur 61 % und in Bezug auf vierfach verdünnte Kupferlösung 66.8 % von dem des Traubenzuckers. O'Sullivan gibt das Reduktionsvermögen der Maltose zu 65—66 %, Schulze zu 66.67 und Märcker zu 67.5 % von dem des Traubenzuckers an.

Wir sehen aus obigen Zahlen, dass im Gegensatz zu den anderen Zuckerarten bei Maltose durch Verdünnen der Kupferlösung das Reduktionsvermögen nicht erniedrigt, sondern erhöht wird.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht Maltose unter Aufnahme von Wasser in Traubenzucker über:

---

[1]) Eine genaue Vorschrift von Soxhlet zur Bereitung grosser Quantitäten reiner Maltose findet sich im Journ. f. prakt. Chemie, 1880, S. 276.

$$\underset{\text{Maltose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = 2\ \underset{\text{Traubenzucker}}{C_6H_{12}O_6}$$

Das sonstige Verhalten der Maltose stimmt mit Traubenzucker überein, insbesondere wird sie durch Hefe ebenso leicht wie dieser in Gährung versetzt.

Um Maltose von Dextrin zu unterscheiden, empfiehlt sich das Borföd'sche Reagens: eine schwache saure Lösung von essigsaurem Kupfer; dasselbe wird durch Dextrin reducirt, durch Maltose jedoch nicht (S. 225).

Selten vorkommende Zuckerarten von der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$:

Melitose, $C_{12}H_{22}O_{11} + 3\,H_2O$, der Hauptbestandtheil der australischen Manna, die von den Blättern verschiedener Eucalyptus-Arten stammt, von Bäumen, die in Australien sehr verbreitet sind.

Sie bildet feine, nadelförmige Krystalle, schmeckt schwach süss und löst sich in Wasser leicht auf. Die wässerige Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab (Drehungsvermögen $+88°$) und reducirt die alkalische Kupferlösung nicht. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht jedoch eine reducirbare Substanz; durch Einwirkung von Hefe spaltet sich die Melitose in einen gährungsfähigen Zucker ($C_6H_{12}O_6$) und in einen nicht gährungsfähigen süss schmeckenden Körper, Eucalyn von der Formel $C_6H_{12}O_6$.

Melezitose (Lärchenzucker), $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, findet sich im Safte der Lärche, Pin. Larix. Kleine, in Wasser leicht lösliche Krystalle von süssem Geschmack, die in wässeriger Lösung den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ablenken (Drehungsvermögen $+94.1°$) und alkalische Kupferlösung nicht reduciren. Erst durch längeres Kochen mit verdünnter Sehwefelsäure bildet sich eine Zuckerart, welche alkalische Kupferlösung reducirt und mit Hefe leicht in Gährung versetzt wird.

Mycose, $C_{12}H_{22}O_{11} + 2\,H_2O$, eine Zuckerart, die sich in einigen Pilzen, im Mutterkorn, im Hollunderschwamm und in der Trehola, einem aus Syrien stammenden Nahrungsmittel findet.

Sie bildet rhombische Krystalle, schmeckt süss, löst sich in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer auf. Die wässerige Lösung ist stark rechtsdrehend ($+199°$) und reducirt alkalische Kupferlösung.

Synanthrose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Diese Zuckerart kommt in den Knollen der Syngenesisten neben Inulin vor und kann aus den Dahlienknollen oder aus den Knollen von Helianthus tuberosus (Topinambur) dargestellt werden. Es ist eine weisse, amorphe, sehr hygroskopische, fade schmeckende Masse, die sich in Wasser und verdünntem Weingeist leicht löst. Ihre Lösung ist optisch inactiv und reducirt alkalische Kupferlösung nicht. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt sie in Traubenzucker und Fruchtzucker. Mit Hefe geht sie schon für sich in Gährung über, vergährt aber viel langsamer als Traubenzucker.

Damit hätten wir nun die bis jetzt bekannten im Pflanzenreich vorkommenden Zuckerarten kennen gelernt. Anhangsweise wollen wir noch eine Zuckerart kurz besprechen, die zwar als Bestandtheil der Pflanzen mit Sicherheit noch nicht nachgewiesen worden ist, aber unser Interesse deshalb beansprucht, weil sie einen wesentlichen Bestandtheil der Thiermilch bildet, nämlich den

3. Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Wird, wie es bei der Käsebereitung geschieht, die Milch durch Erwärmen mit Lab (Kälbermagen) oder durch Zusatz einer geringen Menge einer organischen Säure, wie Milchsäure, Essigsäure oder Weinsäure, zum Gerinnen gebracht und das Fett und der Käsestoff ausgeschieden, so bleibt eine gelbliche Flüssigkeit (Molken) zurück, aus der sich nach dem Eindampfen zur dünnen Syrupdicke bei längerem Stehen an einem kühlen Orte der Milchzucker krystallisirt ausscheidet. Er wird auf diese Weise in den Käsereien, besonders in der Schweiz gewonnen und durch mehrmaliges Umkrystallisiren und Filtration durch Knochenkohle gereinigt. Im Mittel enthält Kuhmilch 4.40, Menschenmilch 5.30, Stutenmilch 6.0 % Milchzucker.[1])

Er bildet weisse, harte, zwischen den Zähnen knirschende Krystalle (rhombische Prismen), schmeckt nur schwach süss und ertheilt der Milch ihren süsslichen Geschmack. In kaltem Wasser ist er schwerer lösbar als Rohrzucker, löst sich aber leicht in kochendem Wasser, in wasserfreiem Alkohol und in Aether ist er unlöslich. Die wässerige Lösung dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts. Das spec. Drehungsvermögen der frisch bereiteten Lösung ist bedeutend höher als nach Verlauf einiger Stunden, wo sie $+ 52.58^0$ beträgt.[2]) Alkalische Kupferlösung wird von Milchzucker viel langsamer und in geringerer Menge reducirt als von Trauben- und Invertzucker. Nach Versuchen von Soxhlet reduciren 0.05 g in 1proc.

---

[1]) Kuhmilch enthält durchschnittlich 87.4 % Wasser, 3.5 % stickstoffhaltige Eiweissstoffe (Käsestoff, Albumin, Lactoprotein), 4 % Fett, 4.5 % Milchzucker und 0.8 % anorganische Salze, vorwiegend Phosphate. Je nach der Art der Fütterung, des Futters, der Jahreszeit und Viehrace zeigt die Milch in ihrer quantitativen Zusammensetzung grosse Verschiedenheiten. Das Fett ist darin in Form mikroskopisch kleiner Kügelchen suspendirt (schwebend) enthalten und macht die Milch undurchsichtig, alle anderen Stoffe sind gelöst. Beim Stehen der Milch steigen die grösseren Fettkügelchen in die Höhe, sammeln sich an der Oberfläche an und bilden den Rahm. Beim Buttern fliessen die Fettkügelchen in Folge der durch Schütteln, Rühren bewirkten mechanischen Erschütterungen in Klümpchen zusammen und bilden die Butter. Je kälter die Milch ist, desto leichter kleben die Fettkügelchen an einander und desto schneller lässt sie sich ausbuttern. — Ueber die Untersuchungsmethoden der Milch vergl. Fleischmann, das Molkereiwesen (1877); Vieth, Milchprüfungsmethoden (1879); Gerber, Analyse der Milcharten etc. (1880); dann Fresenius, Zeitschr. d. analyt. Chemie, 1877, S. 354; Zeitschr. des landw. Ver. in Bayern, 1880, S. 659; Polytechn. Notizblatt, 1880, No. 22, S. 337. In letzt erwähnter Zeitschrift ist der neueste Milchprüfer von Gebrüder Mittelstrass in Magdeburg beschrieben, über den sich Fachmänner sehr lobend ausgesprochen haben.

[2]) Diese „Birotation" ist darauf zurückzuführen, dass sich in der heiss bereiteten Lösung ein zweites Hydrat des Milchzuckers $(C_{12}H_{22}O_{11})_2 + H_2O$ bildet, welches die constante Drehung zeigt, während dem krystallisirten Milchzucker die doppelte Drehung zukommt. (Ber. d. chem. Ges., 13. Bd., S. 1915. 2130. 2180.)

Lösung 7.4 ccm Fehling'sche Lösung. Verdünnung der Kupfer- und Zuckerlösung hat keinen Einfluss auf sein Reduktionsvermögen.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren oder in Berührung mit Hefe spaltet sich Milchzucker unter Aufnahme von Wasser in zwei Zuckerarten: in Lactose (Galactose) [1]) und in Traubenzucker und geht dann in Gährung über:

$$\underset{\text{Milchzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Lactose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Traubenzucker}}{C_6H_{12}O_6}$$

Die Kalmücken und Tataren bereiten aus Stutenmilch (Pferdemilch) ein berauschendes Getränke, welches Kumys (Milchwein) genannt wird. Es besteht aus zum Theil noch gährender Milch, schmeckt prickelnd angenehm säuerlich, enthält Alkohol und Kohlensäure, dann Milchsäure und die Milchbestandtheile.

Mit Salpetersäure erwärmt liefert Milchzucker Schleimsäure, Zuckersäure, Weinsäure und zuletzt Oxalsäure.

Anhang zu den Kohlenhydraten.

Bedeutung der Kohlenhydrate als Nahrungsstoffe für Menschen und Thiere.

Nachdem wir nun mit den einzelnen Kohlenhydraten bekannt sind, wollen wir noch die Bedeutung und den Werth derselben als Nahrungsstoffe für Menschen und Thiere kennen lernen. Zum besseren Verständniss dieses Gegenstandes müssen einige allgemeine Bemerkungen über Ernährung vorausgeschickt werden.

Die Stoffe, welche sich an der Zusammensetzung des thierischen Körpers betheiligen und zum Aufbau desselben dienen, sind: Wasser, Eiweisskörper (Fleisch etc.), Fett und gewisse anorganische Salze, besonders Kalk-, Magnesia- und Alkalisalze (Calcium-, Magnesium- und Kaliumphosphat, Kochsalz und etwas Eisen). [2]) In Folge der Athmung wird im thierischen Organismus durch Oxydation unausgesetzt ein Theil des Fettes und der Eiweisskörper zersetzt. Diese Zersetzungen finden aber nicht, wie man früher glaubte im Blute, sondern in den lebenden Zellen oder vielmehr in den aus ihnen gebildeten Geweben (Muskeln etc.) durch den Sauerstoff statt, den die lebenden

---

[1]) Das Umwandlungsprodukt des Milchzuckers, die Lactose (Galactose) ist eine Zuckerart, die dieselbe Zusammensetzung wie der wasserfreie Traubenzucker hat, aber ein geringeres Reduktionsvermögen besitzt. 0.05 g reduciren in 1 procentiger Lösung 9.8 ccm unverdünnte und 9.4 ccm vierfach verdünnte Fehling'sche Lösung (Identität mit Arabinose S. 256).

[2]) Die Knochen allein enthalten mehr als zur Hälfte (60 %) basisch phosphorsauren Kalk, dann 7—8 % kohlensauren Kalk und etwa 3 % Fluorcalcium. Am reichsten an Mineralstoffen ist der Zahnschmelz (94—96 %), etwas ärmer ist das Zahnbein (72—74 %), in beiden herrscht phosphorsaurer Kalk vor. Aber auch im Blut, im Fleisch und anderen thierischen Produkten kommen Mineralsalze, namentlich Alkalisalze (Kaliumphosphat, Chlornatrium) vor. Die rothe Farbe des Blutes rührt vom Eisengehalte der Blutkörperchen her.

Zellen aus dem arteriellen Blute aufnehmen. Durch Einwirkung dieses Sauerstoffs wird das Fett zu Kohlensäure und Wasser verbrannt und die Eiweisskörper schliesslich in Kohlensäure, Wasser, Harnstoff, Harnsäure etc. umgewandelt. Die gebildeten Zersetzungsprodukte kann der Körper nicht weiter verwenden, sie werden daher theils durch die Lungen und Haut ausgeschieden (Wasser und Kohlensäure), theils durch die Nieren im Harn aus dem Körper entfernt (Wasser, Harnstoff, Harnsäure). Ausserdem verliert der Körper täglich durch Transpiration und Ausathmung, dann durch die Nierenthätigkeit (im Harn) beträchtliche Mengen von Wasser und zugleich jene Mineralsalze, die in Folge der Zersetzung der Eiweissstoffe abgeschieden werden, besonders Kalisalze; die unverdaulichen und unlöslichen Bestandtheile der Nahrungsmittel und Futterstoffe gehen durch den Koth ab.

Der Zweck der Ernährung ist, die zersetzten Körperbestandtheile, welche durch Haut und Lunge, durch Nieren (Harn) und Koth täglich aus dem Körper austreten, wieder zu ersetzen und dadurch das Gleichgewicht zwischen Ausgabe und Einnahme herzustellen (normaler Stoffwechsel).

Jede Substanz, die irgend einen Körperbestandtheil zu erzeugen vermag, also zur Ernährung geeignet ist, nennt man Nahrungsstoff, wie z. B. Stärke, Zucker, lösliche Cellulose, Fett, Eiweiss, Wasser und gewisse Mineralsalze. Ein Gemenge mehrerer Nahrungsstoffe heisst Nahrungsmittel (Kartoffeln, Getreide, Mehl, Milch, Brod, Gemüse, Fleisch u. s. w.); eine Mischung von Nahrungsmitteln und Nahrungsstoffen, welche zur völligen Ernährung ausreicht, nennt man Nahrung.

Menschen oder Thiere, die ausschliesslich nur mit einzelnen Nahrungsstoffen, z. B. mit Stärkemehl, mit Zucker, Eiweiss, Fett gefüttert werden, gehen zu Grunde. Zur vollkommenen und normalen Ernährung bedarf der thierische Körper täglich:

1. ein gewisses Quantum stickstofffreier und kohlenstoffreicher Stoffe: Kohlenhydrate und Fette;
2. eine hinreichende Menge stickstoffhaltiger Eiweissstoffe; endlich
3. eine bestimmte Quantität Wasser und anorganische Salze,

die ihm vereint durch die Nahrung zugeführt werden müssen.

Soll eine Nahrung oder ein Nahrungsmittel auf die Dauer zur vollkommenen Ernährung brauchbar sein, so müssen alle diese Nahrungsstoffe in einem bestimmten Verhältniss darin enthalten sein. Unter allen Nahrungsstoffen steht die Milch diesen Anforderungen am nächsten.

Geben wir dem thierischen Körper täglich so viel Nahrung, als erforderlich ist, um die zersetzten Körperbestandtheile oder den täglichen Verlust wieder zu ersetzen, so ist Gleichgewicht zwischen Ausgabe und Einnahme eingetreten und das Körpergewicht bleibt gleich. In solchen

Fällen findet man sämmtliche elementare Bestandtheile der Nahrung (Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff) wieder in den täglichen Zersetzungs- und Auswurfstoffen (im Harn, in der Ausathmungs- und Transpirationsluft und im Koth); trotz der Aufnahme von Nahrungsstoffen kann deshalb ein erwachsener Körper unter normalen Verhältnissen nicht schwerer werden. Soll aber der Eiweiss- (Fleisch-) oder Fettgehalt im Körper vermehrt werden und eine Zunahme des Körpergewichtes stattfinden, wie beim Wachsthum, bei der Mästung, bei der Milchproduktion, so muss mehr Nahrung geboten werden, als zum Ersatz des täglichen Stoffverbrauchs nothwendig ist.

Beim Hunger oder bei mangelhafter, unvollkommener Ernährung tritt Abmagerung ein, es vermindert sich das Körpergewicht, weil der tägliche Verlust durch Zersetzung grösser ist als der Ersatz durch die Nahrung.

Wie lange ein Mensch ohne jegliche Nahrung leben kann, ist eine Frage, die sich nicht allgemein beantworten lässt, weil darauf Alter, Gesundheit, Constitution (Fettvorrath), Geschlecht u. s. w. Einfluss hat. Man kennt Fälle, in welchen Hungernde, die nur Wasser zu sich nahmen, 40 Tage und darüber ausdauerten (Dr. Tanner in Newyork), oft aber trat schon in 20 bis 30 Tagen der Hungertod ein.

Kohlenhydrate (Stärkemehl, Zucker, Cellulose) bilden stets den Hauptbestandtheil des Viehfutters; die pflanzenfressenden Hausthiere nehmen im Gras, Heu, Klee, Rüben, Kartoffeln, Häcksel täglich grosse Mengen davon in sich auf; ebenso bilden Kohlenhydrate einen wesentlichen Bestandtheil unserer Speisen: der Kartoffeln, des Gemüses, Brodes, der Hülsenfrüchte etc., auch das Bier ist wegen seines Dextrin- und Zuckergehaltes ein an Kohlenhydraten reiches Nahrungsmittel.

Beim Mästen der Thiere hat man schon längst die Erfahrung gemacht, dass reichlicher Genuss von Kohlenhydraten eine reichliche Fettansammlung im Körper zur Folge hat. Es müssen daher die Kohlenhydrate direkt oder indirekt bei der Fettbildung im Körper betheiligt sein.

Nach Liebig's Lehre nahm man früher an, dass die Kohlenhydrate im thierischen Körper direkt zur Neubildung von Fett verwendet werden und dass sie neben dem in der Nahrung schon enthaltenen Fette das Material zur Fettbildung bei den Pflanzenfressern liefern. Obgleich vom chemischen Standpunkte aus die Möglichkeit einer Umwandlung von Kohlenhydraten in Fett zugegeben werden muss, lehren doch Fütterungsversuche von Voit und Pettenkofer, dass bei den Fleischfressern, z. B. dem Hunde, unter keinen Umständen aus Kohlenhydraten Fett gebildet wird, dass aber auch bei den Pflanzenfressern nicht die Kohlenhydrate das Hauptmaterial für die Fettbildung liefern, sondern dass vorzugsweise die

im Futter enthaltenen Eiweissstoffe und das mit der Nahrung aufgenommene Fett als die eigentlichen Fettbildner angesehen werden müssen. In der That kann aus Eiweissstoffen im thierischen Körper durch Zersetzung Fett abgespalten werden. Ob aber im Körper der Pflanzenfresser neben Eiweissstoffen nicht auch Kohlenhydrate zur Fettbildung direkt verwendet werden, ist eine noch offene Frage.

Zahlreiche Fütterungsversuche, die theils mit Schweinen, theils mit Schafen in England (Rothamstedt) von Gilbert und Lawes, von E. Wolff in Hohenheim, von Henneberg in Göttingen vorgenommen wurden, führten zu dem Resultate, dass bei diesen Pflanzenfressern das Fett nicht nur aus Eiweissstoffen, sondern wahrscheinlich zum grossen Theil aus Kohlenhydraten erzeugt wird, denn aus den wenigen Eiweissstoffen, welche diese Thiere in ihrem Futter verzehren, lässt sich die starke Fettproduktion derselben nicht erklären. Dieses Resultat stimmt auch mit der Erfahrung überein, dass Kartoffeln, Eicheln, Mais und andere stärkemehlreiche Materialien ein gutes Mastfutter für Schweine bilden.

Die indirekte Betheiligung der Kohlenhydrate an der Fettbildung erklärt sich leicht auf folgende Weise.

Bei der Verdauung werden sämmtliche Kohlenhydrate (Stärkemehl, Rohrzucker, Cellulose, Dextrin) durch die Fermente des Mundspeichels, vorzugsweise aber durch die Fermente des Darmsaftes und Bauchspeichels schliesslich in Traubenzucker (Glycose) umgewandelt, der in das Blut übergeht. Bei einem ausgewachsenen Ochsen gelangen auf diesem Wege täglich (innerhalb 24 Stunden) manchmal 12—18 Pfund Zucker in das Blut und gleichwohl enthält dasselbe im normalen Zustande nur Spuren von Zucker. Dies erklärt sich dadurch, dass der Zucker in dem den organischen Geweben (Muskeln) beständig zugeführten Saftstrome durch den aus dem arteriellen Blute aufgenommenen Sauerstoff sehr leicht oxydirt und unter Wärmebildung zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird. Diese Zersetzungsprodukte werden dann durch Haut und Lunge wieder ausgehaucht. Wenn daher Kohlenhydrate täglich auch in reichlichster Menge im Futter aufgenommen werden, so kann eine nur einigermassen erhebliche Ansammlung von Zucker im Thierkörper nicht stattfinden, weil alle verdauten und in das Blut in Form von Zucker übergegangenen Kohlenhydrate in den Geweben rasch zu Kohlensäure und Wasser verbrannt werden, so dass von ihnen wenig oder gar nichts im Körper zurückbleibt. Diese leichte Verbrennung der Kohlenhydrate oder vielmehr des Zuckers trägt zur Wärmeproduktion im Körper sehr wesentlich bei und spielt auch bei der Krafterzeugung eine gewisse Rolle. Bei angestrengter Arbeit oder Muskelthätigkeit ist die Verbrennung der Kohlenhydrate bedeutend grösser als in der Ruhe, es wird aber entsprechend auch mehr Wärme producirt.

Dadurch erklärt sich, warum Menschen, die starke körperliche Arbeiten zu verrichten haben, auch grössere Mengen von Brod, Kartoffeln, Reis, Mehlspeisen, Fett, Bier und ähnlichen stickstoffarmen Nahrungsmitteln bedürfen, als solche, welche eine sitzende Lebensweise führen.

Sind die Kohlenhydrate in der Nahrung nicht zureichend, oder ist das Futter der Pflanzenfresser zu arm daran, so werden diese zunächst im Körper verbrannt; sobald sie verbraucht sind, kommt das im circulirenden Saftstrom enthaltene (aus dem zersetzten Eiweiss und aus der Nahrung stammende) Fett und zuletzt auch ein Theil des abgelagerten Körperfettes zur Verbrennung. Unter solchen Verhältnissen tritt eine Abmagerung des Körpers ein, die sich um so früher geltend macht, je anstrengender die körperlichen Arbeiten sind und je fettärmer die Nahrung bei Mangel an Kohlenhydraten ist. Werden dagegen vom Körper genügende Mengen Kohlenhydrate aufgenommen, so findet kein oder nur ein geringer Verlust an Fett statt, und es kann alles oder wenigstens der grösste Theil des vorhandenen Fettes zur Aufspeicherung oder Ablagerung im Körper verwendet werden. Gibt man zu viel Kohlenhydrate, so wird ein beträchtlicher Theil derselben unverdaut mit dem Koth ausgeschieden, es findet Luxusconsumtion statt.

Die Kohlenhydrate schützen somit sowohl das durch die Nahrung aufgenommene oder durch Spaltung der Eiweissstoffe gebildete Fett, als auch das abgelagerte Körperfett vor Zersetzung oder Verbrennung. Wenn daher Fett auch nicht direkt aus Kohlenhydraten gebildet wird, so begünstigen letztere doch indirekt die Fettbildung und Fettablagerung im thierischen Organismus.

Soll der Körper bei mangelhafter Zufuhr von Kohlenhydraten nicht abmagern und Fett verlieren, so muss die tägliche Nahrung entsprechend fettreicher sein. Dieser Ueberschuss an Fett hat die fehlenden Kohlenhydrate zu ersetzen.

In der That können Kohlenhydrate und Fette als Nahrungsstoffe sich bis zu einem gewissen Grade vertreten. Empfängt der Körper genügend Kohlenhydrate, so sind die wesentlich kostspieligeren Fette ganz oder nahezu entbehrlich. Die Kohlenhydrate bilden somit ein Sparmittel für Fette.

Kohlenhydrate und Fette haben aber als Bestandtheile der Nahrungsmittel und Futterstoffe noch eine weitere Bedeutung, indem sie in Folge ihrer leichten Oxydirbarkeit im Stande sind, auch die Zersetzung der Eiweissstoffe bis zu einem gewissen Grade zu verringern, d. h. den Verbrauch derselben im thierischen Organismus zu vermindern. Sie werden dadurch zugleich Sparmittel für Eiweissstoffe. Ein Zusatz von Kohlenhydraten oder

Fett zu eiweissreichen Nahrungsmitteln (Fleisch etc.) bewirkt, dass eine viel geringere Menge von Eiweiss zur vollkommenen Ernährung ausreicht, als dies ausschliesslich durch Zufuhr von Eiweissstoffen (Fleisch) geschehen könnte. Es wird also an Eiweiss gespart.

Fassen wir nochmals die Bedeutung der Kohlenhydrate als Bestandtheile der Nahrungsmittel und Futterstoffe zusammen, so ergibt sich aus obigen Betrachtungen, dass sie

1. bei einzelnen Pflanzenfressern (Schweinen, Schafen) sehr wahrscheinlich direkt zur Fettbildung verwendet werden;
2. den Fettverlust im Körper verhüten und dadurch indirekt zur Fetterzeugung im thierischen Körper beitragen;
3. Sparmittel für das kostspieligere Fett bilden;
4. indirekt zur Erhaltung des Fleischansatzes beitragen und Sparmittel für Eiweissstoffe sind, weil sie, ebenso wie die Fette, die Eiweisszersetzung im Körper verringern;
5. ein Hauptmaterial zur Wärmeproduktion im Körper liefern und wie alle wärmeerzeugenden Nahrungsstoffe auch eine wichtige Rolle bei der Krafterzeugung spielen.

Weiteres über Ernährung siehe bei den Fetten und Eiweisskörpern.

Vierte Gruppe von Pflanzenstoffen:

Organische Säuren.

Die Kohlenhydrate und die meisten übrigen organischen Pflanzenbestandtheile verhalten sich chemisch indifferent und besitzen weder ausgesprochene saure noch basische Eigenschaften.

In den Säften aller Pflanzen kommen aber in grösserer oder geringerer Menge auch Kohlenstoffverbindungen vor, die den chemischen Charakter von Säuren haben, also sauer reagiren, sauer schmecken und mit Metallen und Metalloxyden sich leicht zu Salzen verbinden. Sie wirken aber niemals ätzend, wie die starken Mineralsäuren, Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w.

Zum Unterschiede von den Mineralsäuren oder unorganischen Säuren nennt man diese Verbindungen organische Säuren und bezeichnet speciell die im Pflanzenreiche vorkommenden als Pflanzensäuren.

Verbreitung organischer Säuren im Pflanzenreich. Organische Säuren sind in der Pflanzenwelt so allgemein verbreitet, dass sie in geringer Menge im Safte aller Pflanzen und Pflanzentheile nachgewiesen

werden können. Sie finden sich in den Pflanzensäften meistens in Form saurer oder neutraler Salze, vorzugsweise an Calcium oder Kalium, bisweilen an Magnesium oder Natrium gebunden; in einzelnen Pflanzen kommen sie in Verbindung mit organischen Basen (Alkaloiden) vor, selten treten sie im freien, ungebundenen Zustande im Safte gelöst auf.

Sind sie im Zellsafte frei oder als saure Salze vorhanden, so gibt sich ihre Gegenwart schon durch den sauren Geschmack und durch die saure Reaktion des betreffenden Pflanzensaftes zu erkennen. Nur wenn sie mit Metallen zu neutralen Salzen verbunden sind, lassen sie sich nicht mehr durch den Geschmack und durch die saure Reaktion nachweisen.

Sauerampfer, Sauerklee, unreifes Obst, Citronen, Johannisbeeren, Preisselbeeren u. s. w. schmecken sauer und ihr Saft reagirt sauer, weil sie freie Säuren oder saure Salze gelöst enthalten.

Aus demselben Grunde reagirt der Most und Wein, der Kartoffelsaft, der Rübensaft, der Saft der Waldbäume,[1]) der Saft aller Blätter, Wurzeln, des Holzes, der Rinde und anderer Pflanzengewebe, dann der wässerige Auszug der verschiedensten Pflanzentheile, der Blätter, der gekeimten und ungekeimten Samen u. s. w. mehr oder weniger sauer und färbt blaues Lakmus roth. Verhältnissmässig reich an Pflanzensäuren oder sauren Salzen ist der Saft der Wurzeln, insbesondere der feinen Faserwürzelchen und Wurzelhaare, dann der Saft junger Triebe und Blätter, zumal der Herbstblätter.

Mit dem sauren Wurzelsaft sind auch die Membranen der Wurzelzellen getränkt, es färben daher die feinen Wurzelfasern der Landpflanzen zwischen Lakmuspapier gepresst, dieses stark bleibend roth — eine Eigenschaft, die für die Aufnahme unlöslicher oder schwer löslicher Nährstoffe aus dem Boden grosse Bedeutung hat.

Die sauerste von allen Früchten ist die Citrone, welche 6—7 % Säure enthält; dann folgen die reifen Johannisbeeren und Preisselbeeren mit 2.5—2.0 %, die Waldhimbeere und Maulbeere mit 2.0—1.8 %, die Walderdbeere, Heidelbeere und Stachelbeere mit 1.6—1.3 %, die Brombeere mit 1.2, weisser Tafelapfel und Aprikose mit 1.0, Zwetschge 0.9, Pfirsich, süsse Kirsche, vollkommen reife Weintraube mit 0.6—0.5, endlich süsse Rothbirnen mit 0.1 % Säure.

Der grössere oder geringere Säuregehalt des Obstes und anderer Früchte hängt wesentlich vom Grade der Reife ab; je weiter derselbe vorgeschritten ist, desto geringer ist der Säuregehalt und desto grösser der Zuckergehalt. Während unreife Trauben 2.5—3.5 % Säure enthalten,

[1]) Besonders im Frühjahr und Sommer reagirt der Saft der Waldbäume sauer; man hat darin Weinsteinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure und Oxalsäure nachgewiesen.

finden sich in reifen nur 0.5—0.6 %.[1]) In dem Maasse, wie der Zuckergehalt beim Reifen der Trauben steigt, tritt der Säuregehalt zurück.[2])

Werden Pflanzen oder Pflanzentheile, welche Verbindungen organischer Säuren mit Metallen (pflanzensaure Salze) enthalten, verbrannt, so finden sich die betreffenden Metalle nach der Verbrennung in der Asche als kohlensaure Salze (Carbonate), weil die durch die Verbrennung der organischen Säuren entstehende Kohlensäure mit den Metallen sich verbindet. Die meisten Pflanzenaschen, auch die Holzaschen sind deshalb reich an kohlensauren Salzen, insbesondere an Calcium- und Kaliumcarbonat. In den lebenden Pflanzen sind diese kohlensaure Salze nicht enthalten, sondern wurden erst bei der Einäscherung aus den pflanzensauren Salzen gebildet. Wird Calciumoxalat (oxalsaurer Kalk) stark erhitzt, so geht er in Calciumcarbonat (kohlensauren Kalk) über; saures Kaliumtartrat (Weinstein) liefert durch Glühen ein Gemenge von Kohle und Kaliumcarbonat.

Nur in jenen Pflanzenaschen, welche reich an Kieselsäure oder Phosphorsäure sind, bleibt die Kohlensäure nach dem Glühen nicht zurück, indem sie durch diese Säuren ausgetrieben wird.

Die mit den vegetabilischen Nahrungsmitteln und Futterstoffen in den thierischen Körper gelangenden Salze organischer Säuren werden ähnlich wie beim Einäschern durch Oxydation (Verbrennung der organischen Säure) in kohlensaure Salze umgewandelt; selbst von freien organischen Säuren bleiben höchstens Spuren übrig, die in den Urin übergehen.

Bestimmung des Säuregehaltes in Pflanzensäften und anderen Flüssigkeiten.

Die quantitative Säurebestimmung in Pflanzensäften, im Most, im Citronensaft und anderen Pflanzensäften, dann im Wein, Bier, Essig, in der Maische u. s. w. ist sehr einfach und geschieht in der Weise, dass man mittelst einer Pipette 10—20 ccm der filtrirten zu untersuchenden Flüssigkeit in ein kleines Becherglas bringt (nöthigenfalls mit destillirtem Wasser auf ca. 100 ccm verdünnt), mit 2—3 ccm neutraler Lakmustinktur roth färbt, das Becherglas auf ein weisses Papier stellt und

---

[1]) Guter Traubenmost enthält durchschnittlich nur 0.5—0.6 %, der Most der geringeren Weine mehr als 1 % Säure.

[2]) Je saurer Aepfel, Stachelbeeren, Johannisbeeren etc. sind, desto mehr Zucker bedarf bekanntlich eine Hausfrau, um ein geniessbares Mus darzustellen. Es lässt sich aber beträchtlich an Zucker sparen, wenn man beim Einkochen des Muses oder der Früchte nach und nach messerspitzweise unter Umrühren soviel doppelt kohlensaures Natron zusetzt, dass ein Theil der Säure neutralisirt wird. Es entsteht ein starkes Aufbrausen von entweichender Kohlensäure. Man hüte sich aber zu viel von diesem Salze zuzusetzen, denn etwas Säure muss zurückbleiben, um mit dem Zucker zusammen den angenehmen Wohlgeschmack zu geben. Der Zusatz dieses Salzes hat nicht die geringsten nachtheiligen Folgen.

nun aus einer in $^1/_{10}$ ccm getheilten Bürette unter Umrühren mit einem Glasstäbchen tropfenweise so lange Normal-Natronlauge zufliessen lässt, bis die Lösung vollkommen neutral ist, d. h. bis die rothe Farbe in eine dauernd violettblaue übergegangen ist.

Bei gefärbten Flüssigkeiten nimmt man zur Ermittelung der Endreaktion als Indicator rothes Lakmuspapier, das man mit dem zum Umrühren benutzten Glasstäbchen nach jedesmaligem Zusatz von 1—2 Tropfen Normal-Natronlauge betupft, bis ein schwacher blauer Flecken erscheint.

Ist die Endreaktion eingetreten, so liest man an der Bürette ab, wieviel ccm Normal-Natronlauge gebraucht sind. 1 ccm Normal-Natronlauge sättigt genau

0.075 g Weinsäure,
0.060 g Essigsäurehydrat,
0.069 g Citronensäure,
0.063 g Oxalsäure,
0.090 g Milchsäure,
0.022 g Kohlensäure,
0.049 g Schwefelsäure.

Beim Weine werden alle vorhandenen freien Säuren in der Regel als Weinsäure berechnet. Waren z. B. auf 10 ccm Wein 1.1 ccm Natronlösung nothwendig, so enthalten diese 10 ccm Wein $0.075 \times 1.1 = 0.0825$ Weinsäure, demnach 100 ccm 0.825 g und 1000 ccm oder 1 l 8.25 g Säure.[1])

---

[1]) Die zur Säurebestimmung erforderliche Normalnatronlauge wird auf folgende Weise bereitet: Man löst 40 g chemisch reines, kohlensäurefreies, trocknes Aetznatron (NaHO) in destillirtem Wasser auf und verdünnt bis auf 1000 ccm = 1 l. Diese Natronlösung muss nun so gestellt werden, dass 10 ccm derselben genau 10 ccm Normalsäurelösung sättigen. Man bringt zu diesem Zweck 10 ccm Normalnatronlauge in ein Becherglas, setzt etwa 1 ccm Lakmustinktur hinzu, und tröpfelt von der Normalsäure so lange hinein, bis die Farbenumwandlung erfolgt ist. Sind nicht ganze 10 ccm Säure nothwendig, so ist die Natronlösung zu verdünnt und es muss noch concentrirte Natronlauge zugegeben werden, sind aber mehr als 10 ccm Säure erforderlich, so muss die Lösung entsprechend verdünnt werden.

Damit beim Aufbewahren die Normalnatronlauge keine Kohlensäure aus der Luft aufnimmt, verschliesst man die Flasche mit einem in Wachs getränkten Kork, in dessen Bohrung eine unten enge, oben weitere Glasröhre steckt, die unten einen Baumwollenpausch enthält und darüber mit einem Gemenge von gleichen Theilen scharf getrocknetem schwefelsaurem Natron und Aetzkalk angefüllt ist

Die zur Prüfung und Controle der Natronlösung erforderliche Normalsäure wird durch Auflösen von 63 g (= 1 Aequivalent) krystallisirter reiner Kleesäure in destillirtem Wasser und Ergänzen des Volumens der Lösung durch destill. Wasser auf 1 l = 1000 ccm dargestellt. Man kann auch reine Salpetersäure oder Schwefelsäure zur Bereitung der Normalsäure verwenden. Aufbewahrt wird sie in einer Flasche mit gut schliessendem Glasstöpsel. Sowohl die Normalnatronlauge wie die Normalsäure kann jedoch auch von chemischen Handlungen bezogen werden.

Bildung und Bedeutung der organischen Säuren in den Pflanzen.

Ueber die Entstehung und über die Functionen der organischen Säuren in den Pflanzen wurden schon verschiedene Vermuthungen ausgesprochen, aber wie so viele andere Fragen ist auch diese noch nicht mit Sicherheit gelöst.

J. v. Liebig betrachtet die sauerstoffreichen Pflanzensäuren als die ersten organischen Produkte, welche in den chlorophyllhaltigen Blättern unmittelbar aus den Elementen des Wassers und der Kohlensäure durch Reduktion unter Sauerstoffabscheidung hervorgehen. Nach seiner Annahme kann z. B. die verbreitetste und einfachste aller organischen Säuren, die Oxalsäure, aus 2 Molecülen Kohlensäure und 1 Molecül Wasser unter Austreten von 1 Atom Sauerstoff gebildet werden:

$$\underset{\text{Kohlensäure}}{2\,CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O}.$$

Ebenso resultirt Ameisensäure aus Kohlensäure und Wasser, wenn ein Atom Sauerstoff entzogen wird:

$$CO_2 + H_2O = \underset{\text{Ameisensäure}}{CH_2O_2} + O.$$

Nach Liebig ist Kohlensäure und Wasser das Material, aus welchem in den Pflanzen Ameisensäure und Oxalsäure gebildet werden.

Alle anderen in den Pflanzen enthaltenen organischen Säuren sind sauerstoffärmer als die Oxalsäure. Liebig nimmt daher an, dass unter dem Einflusse des Lichtes aus Oxalsäure durch Reduktion (Sauerstoffabgabe) allmählich die anderen Pflanzensäuren: die Weinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure etc. hervorgehen, und dass durch weiteren Austritt von Sauerstoff und unter Mitwirkung der aus dem Boden aufgenommenen Kali- und Kalksalze aus den Pflanzensäuren stufenweise die sauerstoffärmeren Kohlenhydrate (Stärke, Zucker) und aus diesen letzteren durch weitere Reduktion die Fette gebildet werden.

Die Abspaltung von Stärke aus Pflanzensäuren könnte man sich durch folgende Formel veranschaulichen:

$$\underset{\text{Weinsäure}}{2\,C_4H_6O_6} = \underset{\text{Stärkemehl}}{C_6H_{10}O_5} + \underset{\text{Kohlensäure}}{2\,CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{2\,O}.$$

Nach Liebig's Theorie vermitteln somit die organischen Säuren den Uebergang der Kohlensäure und des Wassers in die Kohlenhydrate und liefern das Material für die Bildung der Kohlenhydrate.

Dass gewisse organische Säuren, wie z. B. Weinsteinsäure, Essigsäure unter dem Einflusse des Sonnenlichtes an Stelle der atmosphärischen Kohlensäure als Kohlenstoffquelle dienen und zur Bildung von Kohlenhydraten verwendet werden können, ist durch Vegetationsversuche von A. Mayer[1]) mit Fettpflanzen, von Zöller mit Pilzen (Schimmel), von A. Stutzer[2]) mit Keimpflanzen von Wasserrüben nachgewiesen worden. Wird Weinsäure in verdünnter Lösung den Wurzeln dargeboten, so können sich Pflanzen in einer Atmosphäre, die vollständig frei von Kohlensäure ist, entwickeln. Es athmen in solchen Fällen die Blätter der Pflanzen auch bei Abwesenheit von Kohlensäure im Sonnenlichte Sauerstoff aus und verlieren dabei an freier Säure.

Aber nur solche vegetabilische Säuren, welche wie Weinsäure, ausser der Carboxylgruppe (COOH) noch eine Kohlenwasserstoffgruppe enthalten, können statt Kohlensäure als Kohlenstoffquelle dienen und die Vegetation unterhalten. Anders verhält es sich mit Oxalsäure (2 COOH), von der Stutzer durch Vegetationsversuche nachgewiesen hat, dass sie den Pflanzen in einer kohlensäurefreien Atmosphäre nur dann als Kohlenstoffquelle dienen kann, wenn sie im Pflanzenkörper zu Kohlensäure oxydirt wird.

$$\underset{\text{Oxalsäure.}}{(2\,CO.OH)} + O = 2\,CO_2 + H_2O$$

Hiernach ist die Möglichkeit, dass gewisse organische Säuren in den Pflanzen unter Einwirkung des Sonnenlichtes zu Kohlenhydraten reducirt werden können, nicht zu bestreiten.

Als Beleg für die Richtigkeit seiner Ansicht weist J. v. Liebig auf die Thatsache hin, dass beim Reifen der Früchte, z. B. der Trauben, der Säuregehalt allmählich absolut und relativ abnimmt, während der Zuckergehalt sich vermehrt. Man könnte allerdings daraus auf eine allmähliche Reduktion und Umwandlung der Säuren in Zucker schliessen, um so mehr als reifende Früchte bekanntlich beständig Sauerstoff aus der umgebenden Luft aufnehmen und Kohlensäure abgeben. Unreife Früchte in einem luftleeren Raume oder in einer sauerstofffreien Luft aufbewahrt, werden niemals reif.

Gegen eine solche Umwandlung der Säuren in Zucker spricht aber der Umstand, dass die Menge der vorhandenen Säuren zur Zuckerbildung lange nicht ausreichend ist, da für 1 Theil schwindende Säure oft das 10 bis 20fache an Zucker auftritt (A. Mayer). Das Zurücktreten des sauren Geschmacks im reifenden Obst kann auf einer Abstumpfung oder

---

[1]) Landw. Versuchs-Stationen, 18. Bd., S. 410.

[2]) Bericht d. chem. Gesellsch., IX. Jahrg., S. 1395; Naturforscher, 1877, S. 21.

Sättigung freier Säuren oder saurer Salze durch zugewanderte basische Körper (Kali) oder auf einer vollständigen Verbrennung der Säuren durch Oxydation beruhen. Sehr wahrscheinlich erfolgt die Zunahme an Zucker durch Einwanderung und Metamorphose von Stärkemehl, das in den Blättern gebildet wurde (vergl. S. 236). Knickt man die Stengel unreifer Trauben um, oder erfrieren dieselben durch frühzeitigen Eintritt von Herbstfrösten (1877), so wird der Saftzufluss gestört, die noch unreifen Trauben bleiben in ihrer Entwicklung stehen und verkümmern, weil sie nicht wie Aepfel und Birnen nachreifen können.

Seitdem durch die mikroskopischen Untersuchungen von Mohl, Nägeli, Sachs u. a. nachgewiesen worden ist, dass in der Regel Stärkemehl als erstes Assimilationsprodukt in den Chlorophyllkörnern auftritt, hält die Mehrzahl der Naturforscher die Oxalsäure und die anderen Pflanzensäuren nicht für direkte Erzeugnisse der chlorophyllhaltigen Zellen, sondern für Oxydationsprodukte, die aus Kohlenhydraten (Stärke, Zucker) durch Sauerstoffaufnahme hervorgehen. Man kann sich die Entstehung von Pflanzensäuren aus Kohlenhydraten durch folgende Formelgleichung veranschaulichen:

$$\underset{\text{Traubenzucker}}{C_6H_{12}O_6} - 3\,H_2O + 9\,O = 3\,\underset{\text{Oxalsäure.}}{(C_2H_2O_4)}$$

Ein vollgültiger Beweis für die Bildung der Pflanzensäuren aus Kohlenhydraten ist aber ebenfalls noch nicht erbracht.

Nicht unerwähnt wollen wir lassen, dass Pflanzensäuren auch durch Zersetzung (Spaltung) von Eiweissstoffen in den protoplasmahaltigen Zellen gebildet werden können. Es ist wenigstens eine bekannte Thatsache, dass durch Oxydation mittelst Salpetersäure aus Eiweisskörpern Oxalsäure erzeugt wird, und ebenso erhielt W. Knop[1]) bei der Zersetzung der Eiweisskörper durch Brom bei 100°, dann Schützenberger beim Kochen des Eiweisses mit Baryt stets Oxalsäure. Es ist daher nicht unmöglich, dass bei der Zersetzung der Eiweisskörper in den Pflanzenzellen als Spaltungsprodukt neben einem stickstoffhaltigen Amidkörper (vergl. diese) auch eine stickstofffreie organ. Säure erzeugt wird.

Wahrscheinlich entstehen organische Säuren in den Pflanzenzellen auf verschiedene Weise. Von rein chemischem Standpunkte aus ist es denkbar, dass die Oxalsäure wenigstens in denjenigen Pflanzen, welche sie reichlich enthalten, wie in den Rumex- und Oxalis-Arten, direkt durch Reduktion von Kohlensäure und Wasser erzeugt wird, es ist aber auch möglich, dass sie durch Oxydation aus Kohlenhydraten oder durch Zersetzung von Eiweissstoffen hervorgeht.

Wenn sich die Pflanzensäuren auch an der Bildung von Kohlenhydraten und anderer Pflanzenstoffe nicht betheiligen, überhaupt als Bau-

[1]) Naturforscher, 13. Jahrg. 1880, S. 219.

stoffe der Pflanzenzelle keine weitere Verwendung finden, sondern vielleicht schliesslich durch Oxydation (Athmung der Pflanzen) ganz verbrannt und zerstört werden, so scheinen sie doch bei den chemischen Vorgängen, welche sich in der Pflanze vollziehen, eine wichtige Rolle zu spielen. Zunächst besitzen sie das Vermögen, auf gewisse Mineralsalze zersetzend einzuwirken, welche in sehr verdünnter Lösung von den Wurzeln aus dem Boden aufgenommen und zur Ernährung der Pflanzen verwendet werden. Holzner hat nachgewiesen, dass die in den Pflanzen weit verbreitete Oxalsäure im Stande ist, phosphorsaures und schwefelsaures Calcium (Gyps) zu zersetzen, wobei Phosphorsäure und Schwefelsäure frei werden und oxalsaures Calcium (Calciumoxalat) als unlösliches Salz sich ausscheidet. Allgemeine Giltigkeit kann aber die Holzner'sche Hypothese nicht haben, denn beim Keimen von Samen entstehen oft grosse Mengen von oxalsaurem Kalk, während schwefelsaure Salze kaum vorhanden sind. Emmerling hat die gleiche Funktion der Oxalsäure für die salpetersauren Salze nachgewiesen. Wird Oxalsäure selbst in sehr verdünnte Lösungen von salpetersaurem Calcium gebracht, so scheidet sich stets oxalsaures Calcium krystallinisch ab, während Salpetersäure in Freiheit tritt. Ebenso werden Kalium- und Natriumnitrat durch Oxalsäure in sehr verdünnten Lösungen unter Freiwerden von Salpetersäure theilweise zersetzt.

Kommen demnach phosphorsaure, schwefelsaure, salpetersaure Salze in den sauren Pflanzensäften mit freier Oxalsäure in Berührung, so bilden sich in Folge der Zersetzung derselben oxalsaure Salze (unlösliches Calciumoxalat, lösliches saures Kaliumoxalat), während Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure in Freiheit gesetzt werden.[1]) Diese freien Säuren verschwinden aber continuirlich und rasch wieder aus dem Safte, indem sie zur Bildung der stickstoffhaltigen Eiweissstoffe verwendet werden. Auf diese Weise können die Pflanzensäuren indirekt an der Bildung der Eiweissstoffe betheiligt sein.

Eine andere wichtige Funktion der organischen Säuren oder sauern Salze besteht darin, dass sie, wie schon oben erwähnt, die Membranen der thätigen Wurzelspitzen durchdringen (imbibiren) und dieselben befähigen, in unmittelbarer Berührung mit den Erdtheilchen die darin enthaltenen schwer löslichen absorbirten Pflanzennährstoffe unter Mitwirkung der Bodenfeuchtigkeit zu lösen und aufzunehmen.[2]) Dadurch erklärt sich auch, warum Gesteine (Kalksteine, Marmor, Phosphorit u. s. w.) von Pflanzenwurzeln

[1]) Diesen chemischen Vorgängen verdankt wahrscheinlich das so häufig in den Pflanzenzellen vorkommende Calciumoxalat und saure Kaliumoxalat seinen Ursprung. Es ist aber auch möglich, dass ein Theil der Oxalsäure von zersetzten Eiweissstoffen stammt.

[2]) Von der sauren Beschaffenheit der Faserwürzelchen kann man sich leicht durch die saure Reaktion derselben überzeugen: Presst man sie zwischen blaues Lakmuspapier, so

angegriffen und angeätzt werden, wenn die Wurzelspitzen bei ihrem Eindringen in den Boden mit den Gesteinen in unmittelbare Berührung kommen. An geschliffenen Platten ist die Aetzung oft so bedeutend, dass man die sehr zierlichen Wurzelabdrücke wahrnehmen kann.

Neuerdings hat Emmerling nachgewiesen, dass sehr verdünnte Oxalsäure für sich nur äusserst schwach auf kohlensaurem Kalk (Kalkspath) einwirkt, dass sie aber zu einem energisch wirkenden Agens wird, wenn man ihr nur eine sehr minimale Menge einer mineralischen Säure (z. B. Salpetersäure) oder eine kleine Menge solcher Mineralsalze zusetzt, welche von ihr unter Abscheidung einer freien Mineralsäure zersetzt werden, wie z. B. Nitrate.[1])

Wenn nun die im Safte der thätigen Wurzelzellen vorhandenen organischen Säuren mit dem aus dem Boden aufgesaugten löslichen Salze zusammen treffen, werden sehr kleine Mengen Mineralsäuren in Freiheit gesetzt und dadurch die Pflanzensäuren in höherem Grade befähigt, lösend auf schwer lösliche Bodenbestandtheile einzuwirken. Auf diese Weise vermittelt der saure Saft der Wurzelzellen die Aufschliessung und Aufnahme schwer löslicher Nahrungsmittel aus dem Boden und aus Gesteinen.

Elementare Zusammensetzung und chem. Constitution der organischen Säuren.

Die organischen Säuren gehören zu den am besten untersuchten Körpern. Sie bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und sind die sauerstoffreichsten organischen Verbindungen, die in den Pflanzen vorkommen; bezüglich ihres Sauerstoffgehaltes stehen sie der Kohlensäure am nächsten. Die sauerstoffreichste Pflanzensäure ist die Oxalsäure. Die meisten organischen Säuren sind in Wasser leicht löslich und krysallisirbar.

Es ist in ihnen ein aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehendes Alkoholradical verbunden mit der einwerthigen Atomgruppe $CO.OH$ oder CO_2H, in welcher Hydroxyl (HO) mit dem Radical der hypothetischen Kohlensäure, dem Carbonyl CO, vereinigt ist. Diese für die organischen Säuren charakteristische Gruppe hat man Carboxyl genannt (S. 113). Nach der Anzahl der in den Säuren vorhandenen Carboxylgruppen unterscheidet man ein-, zwei-, dreibasische Säuren.

Die einbasischen Säuren enthalten eine, die zweibasischen 2,

färbt sich dasselbe bleibend roth, oder bringt man Gerstenkörner zwischen feuchtem Lakmuspapier zum Keimen, so heften sich die entwickelnden Würzelchen dicht an das Papier an und färben dasselbe so intensiv roth, dass der Verlauf der Wurzeln auf der Rückseite durch die rothen Linien auf blauem Grunde deutlich ersichtlich sind.

[1]) Naturforscher, 1877, No. 26, S. 249.

die dreibasischen 3 Carboxylgruppen. So sind z. B. die Essigsäure $CH_3 . CO_2H$, die Baldriansäure $C_4H_9 . CO_2H$ einbasische Säuren; die Oxalsäure $2\ CO_2H$, die Bernsteinsäure $C_2H_4\ (CO_2H)_2$ zweibasische, die Citronensäure $C_3H_4 . OH\ (CO_2H)_3$ eine dreibasische Säure.

Nach der Zahl der in den organischen Säuren enthaltenen Hydroxylgruppen unterscheidet man

einwerthige oder einatomige (monohydrische),
zweiwerthige oder zweiatomige (dihydrische),
dreiwerthige oder dreiatomige (trihydrische),
vierwerthige oder vieratomige (tetrahydrische),
sechswerthige oder sechsatomige (hexahydrische)

Säuren. Die einwerthigen Säuren bilden sich durch Oxydation der ihnen entsprechenden einwerthigen Alkohole oder Aldehyde, die zweiwerthigen können durch Oxydation der betreffenden zweiwerthigen Alkohole entstehen, und in gleicher Weise leiten sich die dreiwerthigen Säuren von den dreiwerthigen Alkoholen ab u. s. w. (S. 113). Weitaus die Mehrzahl der Pflanzensäuren sind Abkömmlinge der Alkohole aus der Gruppe der Fettkörper; es gibt auch solche, die sich aus Alkoholen ableiten, die der Gruppe der aromatischen Verbindungen angehören (aromatische Säuren).

Beispiele einwerthiger Säuren:

Ameisensäure	$H . CO . OH$
Essigsäure	$CH_3 . CO . OH$
Propionsäure	$C_2H_5 . CO . OH$
Buttersäure	$C_3H_7 . CO . OH$

Beispiele zweiwerthiger Säuren:

Glycolsäure	$CH_2 . OH . CO . OH$
Milchsäure	$C_2H_4 . OH . CO . OH$

Beispiel einer dreiwerthigen Säure:

Glycerinsäure $CH_2\ (OH)\ CH\ (OH)\ CO . OH$.

Zieht man von der Formel einer Säure die Hydroxylgruppe OH ab, so nennt man den Rest oder die Atomgruppe, welche zurückbleibt, das Säureradical (S. 117). Durch Bindung zweier Säureradicale mittelst eines Sauerstoffatoms entstehen die Oxyde der Säureradicale oder die Säureanhydride (S. 117), welche den Anhydriden der unorganischen Säuren, dem Schwefelsäure-, Salpetersäure-, Phosphorsäure-Anhydrid vollkommen analog sind und unter Wasseraufnahme in die entsprechenden Säuren (Säurehydrate) übergehen.

Tritt in den organischen Säuren an die Stelle des Wasserstoffs der Carboxylgruppe ein Metall, so entsteht ein Salz. Da die einbasischen Säuren nur ein Atom, die zweibasischen zwei, die dreibasischen drei

Atome Wasserstoff enthalten, welche durch Metalle vertreten werden können, so liefern die einbasischen Säuren nur neutrale Salze, die zweibasischen bilden, je nachdem der Wasserstoff ganz oder theilweise durch Metalle vertreten ist, 2 Classen von Salzen: neutrale und saure, die dreibasischen erzeugen 3 Reihen von Salzen: neutrale, saure erster und saure zweiter Ordnung.

Wird der Wasserstoff der Carboxylgruppe durch Alkoholradicale ersetzt, so bilden sich zusammengesetzte Aether oder Ester (S. 118), d. h. Salze, welche statt eines Metalles ein Alkoholradical enthalten.

Die wichtigsten Pflanzensäuren. Die Zahl der Pflanzensäuren ist sehr gross; es kommen jedoch nur wenige im Pflanzenreiche allgemein verbreitet vor, die meisten finden sich nur vereinzelt in gewissen Pflanzen. Die verbreitetsten Pflanzensäuren sind: Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure und Aepfelsäure.[1]) In vielen Pflanzensäften, z. B. im Safte der meisten Obstsorten und Beerenfrüchte, im Safte der Bäume kommen Weinsäure, Aepfelsäure und Citronensäure nebeneinander gleichzeitig vor, doch ist in der Regel die eine oder andere dieser Säuren vorherrschend. Ausser den im Pflanzen- und Thierkörper vorkommenden organischen Säuren gibt es noch viele, die durch Zersetzung anderer organischer Stoffe entstehen und künstlich erzeugt werden (künstliche organische Säuren).

Specielle Beschreibung der wichtigsten organischen Säuren.

I. Einwerthige oder einbasische Säuren.

(Abkömmlinge oder Derivate der einwerthigen Alkohole.)

Die höheren Glieder der einwerthigen Säuren (Palmitinsäure, Stearinsäure) treten als Bestandtheile der thierischen und vieler Pflanzenfette auf, weshalb man diese ganze Säure-Reihe mit dem allgemeinen Namen „Fettsäuren" bezeichnet.

1. Gruppe der Fettsäuren von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}O_2$.

a. Flüchtige und flüssige Fettsäuren:

Ameisensäure	CH_2O_2	$= H.CO.OH$
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	$= CH_3.CO.OH$
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	$= C_2H_5.CO.OH$

[1]) Die verbreiteten Gerbsäuren oder Gerbstoffe bilden für sich allein eine Gruppe und werden später bei den aromatischen Verbindungen besprochen werden.

Buttersäure	$C_4H_8O_2$	$= C_3H_7.CO.OH$
Baldriansäure(Valeriansäure)	$C_5H_{10}O_2$	$= C_4H_9.CO.OH$
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	$= C_5H_{11}.CO.OH$
Oenanthylsäure	$C_7H_{14}O_2$	$= C_6H_{13}.CO.OH$
Caprylsäure	$C_8H_{16}O_2$	$= C_7H_{15}.CO.OH$
Pelargonsäure	$C_9H_{18}O_2$	$= C_8H_{17}.CO.OH$

b. Eigentliche oder feste Fettsäuren (Fettsäuren im engeren Sinne):

Caprinsäure . . .	$C_{10}H_{20}O_2$
Laurinsäure . . .	$C_{12}H_{24}O_2$
Myristinsäure . .	$C_{14}H_{28}O_2$
Palmitinsäure .	$C_{16}H_{32}O_2$
Stearinsäure .	$C_{18}H_{36}O_2$
Arachinsäure . .	$C_{20}H_{40}O_2$
Behensäure . . .	$C_{27}H_{44}O_2$
Cerotinsäure . .	$C_{27}H_{54}O_2$
Melissinsäure . .	$C_{30}H_{60}O_2$

Allgemeiner Charakter der Fettsäuren.

Die niederen Glieder dieser homologen Reihe, die flüchtigen Fettsäuren, finden sich häufig als Zersetzungsprodukte gewisser organischer Stoffe, namentlich von Fetten oder Eiweissstoffen in vielen Pflanzen und im thierischen Organismus. Sie bilden sich bei der Fäulniss und Oxydation von Eiweisskörpern und bei der Oxydation (Ranzigwerden) von Fetten.

Es sind meist ölartige Flüssigkeiten von stechendem oder schweissähnlichem Geruch und saurer Reaktion; sie sind flüchtig und lassen sich unzersetzt destilliren; in Wasser, Alkohol und Aether sind sie leicht löslich. Ihr Siedepunkt liegt höher als der des Wassers, und zwar um so höher, je grösser ihr Kohlenstoffgehalt ist.

So siedet die Ameisensäure bei 99° C.,
„ Essigsäure „ 118° C.,
„ Propionsäure „ 137° C.,
„ Buttersäure „ 156° C.,
„ Valeriansäure „ 175° C.

Die höheren Glieder der Fettsäure-Gruppe, die eigentlichen oder festen Fettsäuren, finden sich als Bestandtheile der verschiedenen Fette des Pflanzen- und Thierkörpers, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, krystallisirbar, geruch- und geschmacklos, nicht flüchtig, bringen im geschmolzenen Zustande auf Papier einen Fettflecken hervor, der nicht wieder verschwindet, lassen sich mit überhitzten Wasserdämpfen verflüch-

tigen und destilliren; sind in Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in siedendem Alkohol und in Aether. Beim Erhitzen entzünden sie sich und brennen mit leuchtender russender Flamme. Sie sind leicht schmelzbar, aber ihr Schmelzpunkt nimmt in dem Maasse zu als der Kohlenstoffgehalt derselben sich erhöht. So schmilzt

die Caprinsäure bei 30 ° C.,
„ Laurinsäure „ 43 ° C.,
„ Palmitinsäure „ 62 ° C.,
„ Stearinsäure „ 69.2 ° C.,
„ Cerotinsäure „ 78 ° C.

Mit Metallen bilden sie Salze, von denen die mit Alkalien sich in Wasser auflösen und Seifen genannt werden.

Durch Sauerstoffaufnahme können die höheren Fettsäuren sich spalten und in die niederen Säuren, schliesslich in CO_2 und H_2O übergehen, was aus folgenden Beispielen hervorgeht:

$$\underset{\text{Stearinsäure}}{C_{18}H_{36}O_2} + 2\,O = \underset{\text{Caprinsäure}}{C_{10}H_{20}O_2} + \underset{\text{Caprylsäure}}{C_8H_{16}O_2}$$

$$\underset{\text{Caprylsäure}}{C_8H_{16}O_2} + 2\,O = 2\,(\underset{\text{Buttersäure}}{C_4H_8O_2})$$

$$\underset{\text{Buttersäure}}{C_4H_8O_2} + 5\,O = \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} + \underset{\text{Ameisen-säure}}{CH_2O_2} + \underset{\text{Kohlen-säure}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Nach dieser allgemeinen Charakteristik der Fettsäuren gehen wir zur Beschreibung der einzelnen Glieder über.

A. Flüchtige Fettsäuren.

Ameisensäure, Formylsäure, CH_2O_2 oder H.CO.OH.

Die Wasserstoffverbindung des Carboxyls, das erste und niedrigste Glied der Fettsäure-Reihe, ist die denkbar einfachste organische Säure und wahrscheinlich im Pflanzenreiche sehr verbreitet, wurde aber bis jetzt nur in wenigen Pflanzen nachgewiesen. Sie findet sich im freien Zustande in unreifen Trauben, in abgefallenen Fichtenzapfen, und Fichtennadeln (in den abgefallenen etwas reichlicher als in den grünen), im Kiefernreisig, wenn dasselbe in Haufen mehrere Monate lang an der Luft gelegen hat; in den Brennhaaren der Brennnessel[1]) und in Tamarinden-

[1]) Die Spitze der Brennhaare ist wegen ihres grossen Kieselsäuregehalts glasartig-spröde: sie dringt daher schon bei leichter Berührung in die Haut ein, bricht ab, die Ameisensäure ergiesst sich in die Wunde und bewirkt das bekannte brennende Gefühl.

früchten. In geringer Menge kommt sie auch im Torf, in der Moorerde, im Waldhumus und anderen verwesenden organischen Substanzen vor.

In erheblicher Menge tritt sie in den Ameisen auf, worauf sich ihr Name bezieht; ferner findet sie sich in den hohlen Brennhaaren der Processionsraupe und in den Giftorganen anderer stechender Insecten, deren Stich dadurch oft sehr schmerzlich wird, dass sich Ameisensäure in die Wunde ergiesst. Auch im Schweisse der Menschen, im Fleischsafte, im Blut, Harn und anderen thierischen Säften kommt Ameisensäure neben anderen organischen Säuren in geringer Menge vor.

Schon vor 200 Jahren wurde Ameisensäure aus Ameisen, besonders den braunen Waldameisen, dargestellt, indem man dieselben zerquetschte und mit Wasser der Destillation unterwarf. Die flüchtige Ameisensäure geht mit den Wasserdämpfen in die Vorlage über. Um aus dem Destillate concentrirte Säure zu erhalten, wird dasselbe mit irgend einem Metalloxyd, z. B. mit Bleioxyd gesättigt und das ameisensaure Salz hierauf mit Schwefelsäure zersetzt.[1])

Künstliche Darstellung. Seitdem Ameisensäure leicht künstlich erzeugt werden kann, verwendet man zu ihrer Darstellung nicht mehr Ameisen, sondern allgemein krystallisirte Oxalsäure, die beim vorsichtigen Erhitzen (für sich oder gemengt mit Glycerin) in Kohlensäure und Ameisensäure zerfällt, welche mit Wasserdämpfen gemischt in die Vorlage übergeht:

$$\underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4} = \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{CH_2O_2}$$

Das Glycerin nimmt an der Zersetzung keinen Antheil, es soll nur die zu starke Erhitzung der Oxalsäure verhüten. Nach dem Aufhören der Kohlensäure-Entwicklung werden fortgesetzt neue Quantitäten Oxalsäure zugesetzt, wodurch das Destillat immer reicher an Ameisensäure wird, bis es einen Gehalt von 56 % besitzt. Aus der verdünnten Säure erhält man die reine, wasserfreie (concentrirte) Säure dadurch, dass man sie mit Bleioxyd kocht, das Bleisalz trocknet und mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

Man kann Ameisensäure auch künstlich aus Stärkemehl, Zucker, Cellulose (Holzfaser), Weinsäure oder ähnlichen Substanzen durch Destillation mit Schwefelsäure unter Zusatz von Braunstein (Mangansuperoxyd) erhalten. Diese Darstellungsmethode gründet sich darauf, dass die ge-

[1]) Werden zerquetschte braune Waldameisen statt mit Wasser mit Weingeist destillirt, so erhält man Ameisenspiritus, den man häufig als Hautreizmittel anwendet.

nannten und sehr viele andere organische Stoffe (Proteïnstoffe, Leim, Terpentinöl u. s. w.) durch Oxydation in Ameisensäure übergehen; es tritt daher diese Säure als Zersetzungs- oder Oxydationsprodukt vieler organischer Substanzen, besonders der Eiweissstoffe und Kohlenhydrate, im Pflanzen- und Thierkörper auf.[1]) Die in den Ameisen vorkommende Säure kann ein Oxydationsprodukt gewisser thierischer Substanzen sein, oder wurde von den Ameisen wenigstens theilweise aus dem Kiefernreisig, aus Fichtennadeln etc. aufgenommen, die sie zum Bauen ihrer Nester verwenden.

Aus Holzgeist (Methylalkohol = CH_3OH) bildet sich Ameisensäure durch Oxydation an der Luft ganz so wie Essigsäure aus Weingeist (Aethylalkohol).[2]) Es entsteht dabei zuerst Methylaldehyd oder Formaldehyd, CH_2O, dann Ameisensäure, CH_2O_2.

Auf synthetischem Wege lässt sich Ameisensäure in verschiedener Weise darstellen:

Besonders beachtenswerth ist, dass sie sich aus Kohlenoxyd bildet, wenn dieses Gas mit angefeuchtetem Kaliumhydrat oder Natriumhydrat mehrere Tage lang auf 100° erhitzt wird. Viel rascher erfolgt die Absorption von Kohlenoxyd und die Bildung von ameisensauren Salzen, wenn feuchtes Kohlenoxydgas über lockeren Natronkalk strömt und die Temperatur auf 220° erhöht wird. Man kann auf diese Weise Ameisensäure sogar im Grossen aus unorganischem Material darstellen.[3])

Das Kohlenoxyd wird unter diesen Bedingungen vom Aetzkali oder Aetznatron absorbirt unter Bildung von ameisensaurem Kalium (Kaliumformat):

$$CO + KHO = CHO_2K.$$

Ebenso entsteht Ameisensäure durch Ueberleiten von feuchter Kohlensäure (Kohlendioxyd) über Kalium, wobei ameisensaures und doppelt kohlensaures Kalium gebildet werden:

---

[1]) In Fichtennadeln, Kiefernreisig ist Ameisensäure wahrscheinlich durch Oxydation des Terpentinöls entstanden. Käufliches Terpentinöl ist häufig sauer und enthält Ameisensäure, die durch Oxydation des Oels an der Luft erzeugt wurde.

[2]) Um diese Bildung zu zeigen, bedeckt man 2 Schälchen, von welchen das eine Methylalkohol, das andere Platinschwarz enthält, mit einer Glasglocke. Schon nach kurzer Zeit macht sich der stechende Geruch nach Ameisensäure kenntlich; hat man zugleich unter die Glocke einen Streifen feuchtes Lakmuspapier gebracht, so beginnt bald die Röthung desselben.

[3]) Berichte der deutschen chem. Gesellsch., 13. Jahrg., S. 23.

$$2\,CO_2 + H_2O + 2\,K = \underset{\text{Kalium-formiat}}{CHO_2K} + \underset{\text{Kalium-bicarbonat}}{KHCO_3}.$$

Endlich geht Blausäure (Cyanwasserstoff) durch Aufnahme von Wasser leicht in Ameisensäure über, wobei sich zugleich Ammoniak bildet:

$$\underset{\text{Blausäure}}{HCN} + 2\,H_2O = \underset{\text{Ameisensäure}}{CH_2O_2} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3}.$$

Um diese Zersetzung der Blausäure auszuführen, kocht man sie mit Wasser oder besser mit Säuren oder Alkalien.

Eigenschaften. Die reine concentrirte Ameisensäure ist eine farblose, wasserhelle, stechend riechende Flüssigkeit, die stark sauer schmeckt und sauer reagirt,[1]) schon bei gewöhnlicher Temperatur sich leicht verflüchtigt und mit Wasser überdestillirt werden kann. Sie siedet bei 99° und erstarrt in der Kälte (unter 0°) zu einer krystallinischen Masse. Auf die Haut gebracht ruft sie Röthung, Entzündung und Blasen hervor. Von ihr rührt auch das Prickeln her, wenn Ameisen über unsern Körper laufen, ebenso der Schmerz, den wir beim Berühren der Brennnesseln, der Processionsraupe, beim Stich vieler Insecten empfinden, wobei sich Ameisensäure in die Wunde ergiesst.[2])

In Wasser, Alkohol und Aether ist sie leicht löslich, besitzt bedeutende antiseptische Wirkung, verhindert in sauren Flüssigkeiten die Schimmelbildung und in gährenden zuckerhaltigen Flüssigkeiten die Ernährung der Hefe.

Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, zerfällt sie ohne Schwärzung in Wasser und Kohlenoxydgas:

$$CH_2O_2 = H_2O + CO.$$

Sie kann demnach als eine Verbindung von Kohlenoxyd und Wasser betrachtet werden.

In Berührung mit Platinschwamm oder Platinmohr wird sie an der Luft zu Kohlensäure und Wasser oxydirt, ebenso durch Salpetersäure, Chromsäure, durch Ozon, Quecksilberoxyd und andere Oxydationsmittel. Sie hat das Bestreben, sich höher zu oxydiren und ist deshalb ein kräftiges Reduktionsmittel für Silber- und Quecksilbersalze.

---

[1]) Lässt man Ameisen über blaues Lakmuspapier laufen, so röthet sich dasselbe durch die Ameisensäure, welche sie durch eine Drüse absondern. Hält man einen Stock in einen Ameisenhaufen, so bespritzen dieselben den Stock mit ziemlich concentrirter Ameisensäure.

[2]) Die Röthung der Haut beim Gebrauch von Moor- und Fichtennadelbädern ist ebenfalls Folge der Wirkung der Ameisensäure.

Wird Silber- oder Quecksilberoxyd, salpetersaures Silber oder salpetersaures Quecksilberoxydul mit Ameisensäure oder mit der Lösung eines ameisensauren Salzes erhitzt, so werden die Metalloxyde reducirt und die Metalle als graues Pulver niedergeschlagen. Die Ameisensäure zerfällt dabei durch Sauerstoffaufnahme in Kohlensäure und Wasser. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich die Ameisensäure von Essigsäure.

Man benutzt Ameisensäure hauptsächlich zur Bereitung einiger Ester oder zusammengesetzter Aether. Erwärmt man Ameisensäure mit Alkohol, oder ein ameisensaures Salz mit einer Mischung von Schwefelsäure und Alkohol, oder auch Oxalsäure mit Alkohol und Glycerin, so verbindet sich die Ameisensäure mit dem Alkohol zu Ameisensäureäther (Aethylformiat), $C_3H_6O_2$ oder $CHO_2 . C_2H_5$, eine farblose Flüssigkeit von angenehmem aromatischen, dem Arrac ähnlichen Geruch, die zur künstlichen Bereitung von Rum und Arrac benutzt wird.

Ameisensaure Salze (Formiate). Die Ameisensäure ist eine starke Säure, sie zersetzt kohlensaure Salze, löst Eisen, Zink etc. unter Entwicklung von Wasserstoff und verbindet sich mit Basen leicht zu Salzen. Da aber die Ameisensäure wie alle Fettsäuren eine einbasische Säure ist, so kann bei der Bildung der Salze nur das eine Wasserstoffatom der Carboxylgruppe durch ein Metall vertreten werden.

Alle ameisensaure Salze oder Formiate sind in Wasser löslich und krystallisirbar. Erhitzt man sie mit verdünnter Schwefelsäure, so wird Ameisensäure frei, welche meist schon an ihrem Geruch erkannt werden kann. Mit Schwefelsäure und Weingeist übergossen, entwickeln sie beim Erwärmen Ameisenäther, der an seinem lieblichen Geruch zu erkennen ist.

Essigsäure oder Acetylsäure, $C_2H_4O_2$ oder $CH_3 . CO . OH$.

Das zweite Glied der flüchtigen Fettsäure-Gruppe ist theils frei, theils als Kalium- oder Calciumsalz im Safte vieler Pflanzen, besonders im Safte der Bäume (Eschen, Buchen, Eichen) nachgewiesen worden. Sie scheint aber keinen normalen Bestandtheil des Zellsaftes lebender Pflanzen zu bilden, sondern nur ein Zersetzungsprodukt anderer organischer Stoffe zu sein.

In geringer Menge ist sie auch im Torf, in Moorerde, im Humus und anderen vermodernden Stoffen enthalten.

Neben anderen organischen Säuren findet sie sich ferner in geringer Menge im Schweiss, im Safte des Muskelfleisches, in den Flüssigkeiten der Milz, im Harn der Menschen und der Kühe, und nach dem Genuss von zucker- und stärkemehlhaltigen Substanzen im Magen.

Im freien Zustande trifft man sie in den verschiedenen Essigsorten.

Verschiedene Bildungsweisen der Essigsäure.

Essigsäure kann auf verschiedene Weise entstehen:

a. Synthetisch durch Einwirkung von Kohlensäure auf Natriummethyl:

$$\underset{\text{Natriummethyl}}{CH_3Na} + CO_2 = \underset{\text{Natriumacetat}}{C_2H_3NaO_2}$$

b. Durch Kochen von Cyanmethyl mit Kalilauge:

$$\underset{\text{Cyanmethyl}}{CH_3CN} + \underset{\text{Kalium-hydrat}}{KHO} + H_2O = \underset{\text{Kaliumacetat}}{C_2H_3KO_2} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3}.$$

c. Durch Oxydation stickstofffreier organischer Substanzen, wie Zucker, Weinsäure etc. beim Schmelzen mit Kaliumhydrat.

d. Durch trockene Destillation stickstofffreier, nichtflüchtiger organischer Substanzen, wie Holz, Stärkemehl, Zucker, Gummi, Weinsäure u. dergl.

Wird Holz (Stärke, Zucker etc.) bei Abschluss der Luft erhitzt, d. h. der trocknen Destillation unterworfen, so entweicht einige Grade über 100° zuerst das hygroskopische Wasser, später wird durch Einwirkung höherer Temperatur das Holz zersetzt, d. h. es werden die Elementarbestandtheile desselben auf eine neue Weise gruppirt und Verbindungen erzeugt, die theils gasförmig (Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sumpfgas, Wasserstoffgas, Wasser), theils flüssig und fest sind und als Bestandtheile des Holzessigs und Holztheers auftreten, während als Rückstand Holzkohle bleibt.

e. Am leichtesten bildet sich Essigsäure durch Oxydation oder langsame Verbrennung von Weingeist, der durch Sauerstoffaufnahme nicht sofort in Essigsäure, sondern zunächst in Aethylaldehyd (oder Acetaldehyd) übergeht:

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{C_2H_6O} + O = \underset{\text{Aldehyd}}{C_2H_4O} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}.$$

Das gebildete Aldehyd zieht mit grosser Begierde noch 1 Atom Sauerstoff aus der Luft an und verwandelt sich dann in Essigsäure:[1])

$$\underset{\text{Aldehyd}}{C_2H_4O} + O = \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2}.$$

Reiner Alkohol, selbst wenn er mit Wasser verdünnt ist, oxydirt für sich an der Luft nicht, er bildet keine Essigsäure und wird nicht sauer,

---

[1]) Aethylaldehyd und Essigsäure werden immer gebildet, wenn Weingeist mit Körpern in Berührung kommt, welche leicht Sauerstoff abgeben, z. B. mit Chromsäure, Salpetersäure, Braunstein und Schwefelsäure.

wohl aber geht er in Essigsäure über bei Gegenwart von Platinschwarz, das in seinen Poren viel verdichteten Sauerstoff enthält. [1])

Dieselbe Oxydation des Aethylalkohols zu Essigsäure durch den Sauerstoff der Luft findet unter dem Einfluss eines organisirten Ferments (des Essigpilzes, Mycoderma aceti) statt, dessen Keime im Staub der Luft enthalten sind. Kommen diese an einem warmen Orte mit einer weingeisthaltigen Flüssigkeit in Berührung, in der stickstoffhaltige organische Körper (Eiweissstoffe) und die entsprechenden mineralischen Nährstoffe enthalten sind, wie dies beim Bier und Wein der Fall ist, so entwickeln sich die Pilze an der Oberfläche der in Säuerung befindlichen Flüssigkeiten, es bildet sich eine dünne, schleimige Haut, die unter dem Namen Essigkahn bekannt ist.

Unter Einwirkung dieser Essigbacterien (Essighefe) wird sämmtlicher vorhandene Alkohol allmählich durch Oxydation in Essigsäure verwandelt. Die Wirkung des Essigsäurefermentes erklärt man sich dadurch, dass es durch einen physiologischen Process atmosphärischen Sauerstoff an den Alkohol überträgt, welcher dadurch oxydirt und in Essigsäure verwandelt wird. [2])

Die saure Gährung oder Essigsäuregährung erfolgt aber nur bei Zutritt der Luft und bei einer Temperatur über 7°, am schnellsten zwischen 18 und 35° C. Bei Temperaturen unter 10° geht die Bildung der Essigsäure sehr langsam vor sich. Unsere geistigen Getränke, wie Bier, Wein, Obstwein werden deshalb bei Luftzutritt im Sommer oder in warmen Kellern leicht sauer, d. h. der Alkohol derselben geht durch Aufnahme von Sauerstoff in Essigsäure über. Beim Sauerwerden vermindert sich in diesen Getränken fort und fort der Alkoholgehalt, dafür aber werden sie reicher an Essigsäure. Auch zuckerhaltige Flüssigkeiten können Essig liefern, jedoch nur dann, wenn der Zucker vorher durch Gährung in Weingeist umgewandelt worden ist. So erklärt sich, warum auch eingemachte Früchte bei Luftzutritt mit der Zeit sauer werden können.

---

[1]) Man bringe in ein Schälchen Platinschwarz, in ein zweites Weingeist und stelle beide unter eine Glasglocke, die auf einigen Holzstäbchen ruht, damit die Luft ungehinderten Zutritt hat. Die Glocke füllt sich bald mit sauer riechenden und sauer reagirenden Essigsäuredämpfen an.

[2]) Die Zellen der Essigbacterien erscheinen unter dem Mikroskop betrachtet nicht rund, wie die Hefezellen der Alkoholgährung, sondern mehr oder weniger langgestreckt. In der Regel hängen sie in Ketten oder in Form gekrümmter Stäbchen an einander, bisweilen treten sie auch einzeln auf. Durch diese charakteristische Form der Essigsäurebacterien lässt sich mikroskopisch leicht feststellen, ob Bier, Wein etc. schon im Zustande der angehenden Säuerung sich befinden oder nicht.

Fabrikmässige Darstellung verdünnter Essigsäure (des Essigs) aus alkoholhaltigen Flüssigkeiten.

Im Grossen stellt man verdünnte Essigsäure (Essig) entweder durch Oxydation von Alkohol dar, oder man erhält sie durch trockene Destillation des Holzes als Holzessig. Um aus alkoholhaltigen Flüssigkeiten Essig zu gewinnen, versetzt man nach der älteren Methode schlechten Wein, Bier oder Obstwein mit etwas Essig und lässt sie in offenen Fässern in einem auf 24—30° erwärmten Raume 10—12 Wochen stehen. Auf diese Weise erhält man Wein-, Bier- oder Obstessig. Viel rascher erfolgt der Uebergang des Weingeistes in Essigsäure, wenn bis auf 10 % verdünntem Weingeist durch feine Vertheilung eine möglichst grosse Oberfläche gegeben und mehr Luft zugeführt wird, als dies auf gewöhnliche Art geschieht. Es gründet sich darauf die jetzt allgemein gebräuchliche Schnellessigfabrikation.

Grosse hölzerne Bottiche (Essigbildner oder Essigständer) werden mit ausgekochten Hobelspänen aus Buchenholz gefüllt, die vorher mit Essig getränkt wurden, der stets Essigbacterien enthält.[1]) Einige Centimeter vom unteren Boden entfernt, enthalten sie einen durchlöcherten Siebboden, und unmittelbar über diesem sind die Dauben der Bottiche ringsum mit durchbohrten Löchern versehen, welche den Eintritt der Luft in das Innere gestatten. Nun wird eine Mischung von 1 Thl. Weingeist, 6 Thln. Wasser und 2 Thln. Essig auf 25—30° erwärmt und auf den oberen Siebboden, der die Buchenspäne bedeckt, aufgegossen. Indem sich die alkoholhaltige Flüssigkeit auf den Hobelspänen vertheilt und auf ihnen herabfliesst, kommt sie mit der durch die unteren Löcher eingetretenen Luft in Berührung und es erfolgt unter dem Einflusse der Essigsäurebacterien die Oxydation des Weingeistes zu Essigsäure. In der am Boden angesammelten und herabgeflossenen Flüssigkeit ist noch nicht sämmtlicher Weingeist zu Essigsäure oxydirt, sie wird noch ein- oder zweimal aufgegossen, bis fast aller Alkohol in Essigsäure verwandelt ist. Das Lokal (die Essigstube) ist auf ca. 25° C. erwärmt. Man kann auf diese Weise verdünnten Branntwein innerhalb weniger Stunden in Essig (Branntweinessig) umwandeln.

Aus käuflichem Essig, der 3—6 % Essigsäure enthält, lässt sich reine Essigsäure abscheiden, wenn man denselben mit Soda (Natriumcarbonat) neutralisirt, eintrocknet und das rückständige essigsaure Natrium mit Schwefelsäure der Destillation unterwirft.

Gewinnung des Essigs und der Essigsäure aus Holzessig.

Der Consum des aus verdünntem Weingeist dargestellten Essigs zu Speisezwecken nimmt immer mehr und mehr zu. Sehr bedeutend ist aber auch der Verbrauch der concentrirten Essigsäure und verschiedener essigsaurer Salze in den Kattundruckereien und Färbereien, in den Anilinfabriken, in der Photographie, Medicin und Chemie.

---

[1]) Anstatt der Hobelspäne kann man auch Holzkohlen aus weichem Holze von Wallnussgrösse anwenden. Sie eignen sich besonders zur Essigerzeugung in den Haushaltungen.

Die Essigsäure und die essigsauren Salze des Handels werden aber nicht aus Spiritus- oder Weingeistessig bereitet, sondern aus Holzessig, den man im Grossen fabrikmässig durch trockene Destillation des Holzes gewinnt.

Es werden in den Holzessigfabriken täglich grosse Quantitäten von Buchen-, Birken-, Weissbuchen-, Eschen- und Eichenholz verbraucht, um durch trockene Destillation im stehenden oder liegenden Cylinder aus Eisenblech Holzessig und als Nebenprodukte Holzkohle und Theer zu gewinnen. Die nicht condensirbaren brennbaren Gase werden durch ein besonderes Rohr in die Feuerung geleitet.

Die Ausbeute an Holzessig, Kohle, Theer und Gas hängt von der Beschaffenheit des Holzes, von der Construction des Apparates und von der bei der Destillation angewandten Temperatur ab. Laubhölzer liefern mehr Essigsäure als Nadelhölzer; hartes Holz mehr als weiches, altes Holz, wenn nicht faul, mehr als junges, und dieses mehr als die Zweige. Wird Holz in einer Retorte rasch und stark bis zur Rothglühhitze erhitzt, so erhält man wenig Essigsäure, dagegen eine reichliche Menge von leuchtenden Gasen; wird das Holz aber langsam und allmählich bis zur dunklen Rothglühhitze erhitzt, so enthält das Destillat viel mehr Essigsäure.

Nach Peters liefern 100 Thle. lufttrockenes Holz von:

Holzart	Holzessig	Darin Essigsäure	Theer	Kohle
Weissbuche	48.3	6.1	4.9	23.9
Birke	48.0	5.7	6.0	21.1
Erle	47.7	3.9	5.2	24.0
Eiche	47.6	5.4	6.4	24.9
Esche	46.8	4.0	6.4	23.7
Rothbuche	46.3	5.3	6.2	23.8
Linde	46.2	6.3	8.9	21.8
Föhre	44.9	2.7	10.1	28.0
Weide	43.4	6.5	6.2	23.6
Lärche	42.8	2.9	9.5	22.6
Ahorn	42.2	5.5	6.2	26.3
Tanne	40.9	2.4	11.0	26.1
Fichte	40.6	2.8	9.4	28.3

Der rohe Holzessig bildet eine rothbraune klare Flüssigkeit von säuerlichem, theer- und rauchartigem Geruch und saurem beissenden Geschmack. Er enthält ausser Wasser und Essigsäure in geringer Menge Holzgeist,

Aceton und andere leicht flüchtige Produkte, dann Kreosot, Carbolsäure, Brenzcatechin (Oxyphensäure), aufgelöstes Brandharz u. a. Körper.

Einen kleinen Theil des rohen Holzessigs verwendet man (wegen seines Kreosotgehaltes) zum Conserviren des Fleisches (kalte Räucherung); der grösste Theil dient zur Darstellung verschiedener unreiner, essigsaurer Salze (Aluminium-Blei- und Ferroacetat), welche in der Färberei und Zeugdruckerei in grosser Menge verbraucht werden, dann zur Darstellung reiner concentrirter Essigsäure und reiner essigsaurer Salze, endlich zur Fabrikation von Tafelessig. In England wird als feinster Tafelessig gereinigte, verdünnte Essigsäure aus Holzessig gebraucht, weil dort die Essigerzeugung aus alkoholhaltigen Flüssigkeiten wegen der hohen Steuer zu kostspielig ist.

In neuerer Zeit kommt auch bei uns in Deutschland unter dem Namen „Frankfurter Essigessenz" sehr reine Essigsäure aus Holzessig dargestellt im Handel vor. 1 Flasche dieser Essenz à 1 Mk. gibt mit Wasser verdünnt 10 l reinen Speiseessig.

Abscheidung der reinen Essigsäure aus Holzessig. Unterwirft man den rohen Holzessig einer Destillation, so erhält man zuerst eine hellgelbe Flüssigkeit, den rohen Holzspiritus, aus welchem nach Neutralisation mit Kalkhydrat und abermaliger Destillation der reine Holzgeist oder Methylalkohol erhalten wird.

Später wird das Destillat reicher an Essigsäure, behält aber einen unangenehmen empyreumatischen Geruch und Geschmack bei. Um diese brenzlichen Stoffe zu entfernen, wird die Flüssigkeit mit Soda neutralisirt, zur Trockne verdampft und das rückständige Natriumacetat zur Zerstörung der empyreumatischen Stoffe auf 230—250° erhitzt. Aus dem so gereinigten Natriumsalz wird dann durch Destillation mit Schwefelsäure die Essigsäure abgeschieden, die aber immer noch einen gewissen Beigeschmack und einen schwachen Geruch nach Brandöl hat. Durch nochmalige Destillation über Kaliumpermanganat werden auch diese empyreumatischen Stoffe gänzlich zerstört und die Essigsäure im reinen Zustande erhalten.

Mit der erforderlichen Menge Wasser verdünnt, erhält man aus dieser Essigsäure Tafelessig, welcher, um ihn dem Weingeistessig ähnlicher zu machen, mit etwas Cognac, Wein und Essigäther versetzt und durch gebrannten Zucker (Caramel) gefärbt wird.

Reine concentrirte Essigsäure (sogen. Eisessig) wird durch Destillation von wasserfreiem Natriumacetat mit concentrirter Schwefelsäure erhalten.

Eigenschaften. Reine concentrirte Essigsäure ist eine farblose Flüssigkeit, die sehr stark sauer riecht und bei gewöhnlicher Temperatur (unter + 17°) eine eisartige, feste, blättrige, krystallinische Masse bildet, weshalb man sie auch Eisessig nennt. Sie wirkt sehr ätzend, zerstört die Haut und erzeugt auf der Zunge schmerzhafte Blasen. Beim

Erwärmen verflüchtigt sie sich leicht, ist destillirbar[1]) und röthet Lakmus nur vorübergehend. Sie löst verschiedene organische Stoffe (ätherische Oele, Campher, Harze, Eiweissstoffe etc.) auf. Mit Wasser, Alkohol, Aether mischt sie sich in allen Verhältnissen. Die wässerige Lösung zersetzt sich wie die der meisten organischen Säuren beim Stehen an der Luft unter Schimmelbildung, wobei die Essigsäure in Kohlensäure und Wasser zerfällt. Verdünnte Essigsäure ist wasserhell und hat einen angenehmen sauren Geschmack.

Der gewöhnliche Tafelessig ist im Wesentlichen nichts als eine mit vielem Wasser verdünnte Essigsäure, der aber gewöhnlich noch einige Stoffe beigemengt sind, die aus dem Material stammen, aus welchem der Essig bereitet wurde. Die beliebte gelbe oder bräunliche Farbe ertheilt man ihm künstlich durch gebrannten Zucker.

Der meiste Tafelessig (Branntweinessig) enthält 3—5 % Essigsäure, in stärkeren Sorten finden sich 5—8 %, im stärksten, sog. Essigsprit, bis zu 12 %.[2]) Lässt man Essig gefrieren, so scheidet sich blos Wasser als Eis aus und es bleibt eine Flüssigkeit von viel grösserem Essigsäuregehalt zurück. Dieses Verhalten lässt sich benutzen, um aus schwachem Essig starken zu machen.

Setzt man zu Essigsäure Alkohol und erwärmt, so bildet sich Essigäther (Aethylacetat) = $C_4H_8O_2$ oder $C_2H_3O_2 . C_2H_5$, eine farblose, äusserst flüchtige Flüssigkeit von angenehmem, erfrischendem (fruchtähnlichem) Geruch, die man durch Destillation von Natriumacetat mit Alkohol und Schwefelsäure darstellt.

Leitet man die Dämpfe der Essigsäure durch eine rothglühende Röhre, so zerfällt sie in Aceton (S. 112), Wasser und Kohlensäure:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{2\,(C_2H_4O_2)} = \underset{\text{Aceton}}{C_3H_6O} + H_2O + CO_2$$

Essigsaure Salze oder Acetate. Die Essigsäure gehört zu den stärkeren organischen Säuren. Sie enthält als einbasische Säure in der Carboxylgruppe nur ein durch Metalle vertretbares Wasserstoffatom und bildet

---

[1]) Um Essigsäure, sowohl freie als gebundene, aus irgend einer Flüssigkeit, z. B. aus Bier abzuscheiden und von anderen nicht flüchtigen Säuren (z. B. von Milchsäure) zu trennen, muss die Destillation desselben unter Zusatz von Phosphorsäure so lange fortgesetzt werden, bis das Uebergehende nicht mehr sauer reagirt.

[2]) Die Stärke oder der Werth des Essigs hängt von seinem Gehalte an Essigsäure ab, welche entweder durch Titriren mit Normal-Natronlösung (S. 275) oder zweckmässiger nach der Methode von Otto durch Neutralisation mit einer Ammoniakflüssigkeit bestimmt wird, welche 1.369 % reines Ammoniak enthält. Man benutzt dazu ein Instrument, Acetimeter genannt. 2.67 g obiger Ammoniaklösung sättigen genau 0.1 g Essigsäurehydrat. (Näheres in den früher erwähnten analytischen Werken oder in der „Anleitung zur quantitativen Analyse" von A. Vogel und E. Wein, Berlin, 1879.)

Salze, die fast alle in Wasser löslich und krystallisirbar sind. Mit Blei und Kupfer kann sie auch basische Salze erzeugen, die in Wasser schwer löslich sind.

Sämmtliche essigsauren Salze sind leicht daran zu erkennen, dass sie beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Essiggeruch, mit Alkohol und Schwefelsäure erwärmt, den lieblichen Essigäthergeruch verbreiten.

Durch Eisenoxydsalze oder durch Eisenchlorid werden ihre neutralen Lösungen durch gebildetes essigsaures Eisenoxyd blutroth gefärbt.

Beim Glühen werden die essigsauren Salze unter Abscheidung von Kohle und unter Entwickelung von Essigsäure und Aceton zersetzt; die Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle verwandeln sich dabei in kohlensaure Salze.

Die wichtigsten essigsauren Salze sind:

Essigsaures Kalium (Kaliumacetat), $C_2H_3KO_2$, zerfliesst an der Luft.

Essigsaures Natrium oder Natriumacetat, $C_2H_3NaO_2 + 3H_2O$, bildet grosse wasserhelle Krystalle, die sich in Wasser leicht lösen.

Essigsaures Aluminium oder Aluminiumacetat, $(C_2H_3O_2)_6Al_2$, durch Zersetzung von Aluminiumsulfat mit Bleiacetat erhalten, dient in der Färberei als Beizmittel.

Essigsaures Eisenoxydul oder Ferroacetat, $(C_2H_3O_2)_2Fe + 4H_2O$, durch Auflösen von Eisen in Essigsäure erhalten, bildet kleine grünlichweisse Nadeln und dient als Beize in der Färberei und Zeugdruckerei.

Neutrales essigsaures Eisenoxyd oder Ferriacetat, $(C_2H_3O_2)_6Fe_2$, ist nicht krystallisirbar und löst sich in Wasser mit blutrother Farbe.

Neutrales essigsaures Blei oder Bleiacetat, $(C_2H_3O_2)_2Pb + 3H_2O$, wird durch Auflösen von Bleiglätte in Essig gewonnen und krystallisirt in glänzenden vierseitigen Prismen. Man nennt dieses Salz gewöhnlich Bleizucker, weil es süsslich schmeckt; es wirkt aber giftig. Der Bleizucker findet Anwendung in der Färberei und zur Darstellung von Chromgelb, Bleiweiss etc. Kocht man die wässerige Lösung von Bleizucker mit Bleioxyd (Bleiglätte), so bildet sich basisch essigsaures Blei. Die alkalisch reagirende Lösung dieses Salzes ist unter dem Namen Bleiessig bekannt. Leitet man Kohlensäure durch die Lösung, so wird basisch kohlensaures Blei (Bleiweiss) gefällt. Bleiessig mit Brunnenwasser gemischt, gibt das sog. Goulard'sche Wasser, eine durch kohlensaures und schwefelsaures Blei getrübte Flüssigkeit, die zu Umschlägen (bei Verbrennungen etc.) häufig benutzt wird.

Neutrales essigs. Kupfer oder Kupferacetat, $(C_2H_3O_2)_2Cu + H_2O$, durch Auflösen von Kupferoxyd in Essigsäure oder durch Zersetzung von Kupfervitriol mit Bleizucker erhalten, krystallisirt in dunkelgrünen rhomb. Säulen, ist in Wasser leicht löslich und wirkt giftig.

Basische essigsaure Kupfersalze kommen im Handel unter dem Namen Grünspan vor — grüne oder blaue Salze, die in Weinländern

(südlichem Frankreich) bereitet werden, indem man Kupferplatten mit sauern Weintrestern (die Essigsäure enthalten) schichtet, oder indem man Kupferplatten mit in Essig getauchten Tüchern behandelt.[1])

Das prachtvolle grüne, aber sehr giftige Schweinfurter Grün (eine bekannte Malerfarbe) ist ein Doppelsalz von essigsaurem und arsenigsaurem Kupfer.

Tapeten mit Schweinfurter Grün bedruckt wirken schädlich auf die Bewohner der Zimmer durch den sich stets davon ablösenden Staub, und in feuchten Lokalen durch den sich entwickelnden Arsenwasserstoff.

Propionsäure, $C_3H_6O_2$ oder C_2H_5COOH,

wurde bis jetzt nur in den Blüthen von Achillea millefolium (Schafgarbe), in den Früchten von Gingko biloba und im Fliegenschwamm nachgewiesen, findet sich aber wahrscheinlich noch in anderen Pflanzen.

Diese Säure bildet sich durch Oxydation von Propylalkohol, der zuerst in Propionaldehyd und dann in Propionsäure übergeht. Gemengt mit anderen flüchtigen Fettsäuren entsteht sie durch Oxydation der Fette und eiweissartigen Stoffe mittelst Salpetersäure oder Chromsäure; dann durch Gährung von Glycerin unter Vermittelung gewisser Spaltpilze bei 20—30°; bei der Fäulniss vieler vegetabilischer Substanzen, z. B. der Erbsen, Linsen, Gerberlohe; beim Erhitzen von Kaliumhydrat mit Zucker, Stärke, Gummi u. dergl. (wobei zugleich Oxalsäure, Ameisensäure und Essigsäure gebildet werden).

Rein erhält man sie durch Kochen von Cyanäthyl mit Alkalien, wobei das Cyanäthyl unter Aufnahme von 2 Molecülen Wasser in propionsaures Ammonium sich verwandelt:

$$\underset{\text{Cyanäthyl}}{C_3H_5N} + 2\ H_2O = \underset{\substack{\text{Propionsaures}\\ \text{Ammonium.}}}{C_3H_5(NH_4)O_2}$$

Im concentrirten reinen Zustande bildet die Propionsäure eine farblose Flüssigkeit, die bei 140° siedet, destillirbar ist, einen eigenthümlichen, unangenehmen, an Buttersäure und Essigsäure (an Sauerkraut) erinnernden Geruch hat und in Wasser leicht löslich ist. Ihre Salze sind krystallisirbar, lösen sich sämmtlich in Wasser auf, die Alkalisalze fühlen sich fettig an.

---

[1]) Essig löst beim Kochen in blanken Kupfergefässen kein Metall auf, wohl aber wenn er bei Luftzutritt längere Zeit darin steht, wo sich Grünspan erzeugt. Manche Vergiftungen sind schon auf diese Weise entstanden. Was man im gewöhnlichen Leben Grünspan nennt, den grünen Anflug auf der Oberfläche kupferner oder messingener Geräthe, ist nicht essigsaures, sondern basisch kohlensaures Kupfer (Malachit).

Buttersäure, $C_4H_8O_2$.

Von dieser flüchtigen Fettsäure sind 2 isomere Modificationen bekannt: din normale Buttersäure und die Isobuttersäure.

Die Normalbuttersäure oder Gährungsbuttersäure

$$CH_3.CH_2.CH_2.CO.OH$$

findet sich in geringer Menge in mehreren Pflanzen, scheint aber, wie die anderen flüchtigen Fettsäuren, stets ein Zersetzungsprodukt gewisser organischer Pflanzenbestandtheile zu sein.

Sie kommt in alten Früchten des Seifenbaumes (Sapindus saponarius), neben Propionsäure in den Früchten von Gingko biloba und in Tamarinden vor; ferner ist sie nachgewiesen worden im wässerigen Destillat von Achillea millefolium, von Anthemis nobilis, Tanacetum vulgare, Arnica montana u. dergl.

Neben Milchsäure findet sie sich in den sauren Gurken, im Sauerkraut und in saurer Gerberlohe, wenn die Gährung derselben schon so weit vorgeschritten ist, dass ein Theil der Milchsäure sich in Buttersäure umgewandelt hat.

Viel verbreiteter als im Pflanzenreich ist diese Säure im Thierreich. An Glycerin gebunden in Form eines zusammengesetzten Aethers (als Glycerid) bildet sie einen Bestandtheil der Butter, bei deren Ranzigwerden sie frei wird und der ranzigen Butter den üblen Geruch ertheilt; im freien Zustande findet sie sich ferner in der Buttermilch, in der Flüssigkeit des Magens, des Muskelfleisches, der Milz, im Schweisse (neben Ameisensäure und Essigsäure), in den Excrementen der Menschen, im Schlangenkoth; in dem übelriechenden Safte, welchen manche Laufkäfer (Carabus niger und Carabus auratus), wenn man sie reizt, aus einer am After liegenden Drüse absondern.

Bildungsweisen der Normalbuttersäure. Die normale Buttersäure entsteht beim Ranzigwerden der Butter durch Oxydation des Butterfettes; sie bildet sich ferner durch Oxydation von Butylalkohol; dann durch Oxydation von Fetten mittelst Salpetersäure, durch Oxydation der Eiweisskörper (Albumin, Fibrin, Kleber u. s. w.) mit Braunstein und Schwefelsäure oder mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Sehr oft bildet sich diese Säure bei der Fäulniss und Gährung pflanzlicher und thierischer Stoffe; so ist sie nachgewiesen im verdorbenen Getreide und Mehle, in faulen Bohnen, Erbsen, Linsen; in gefaulter Hefe; im alten Käse (Limburger Käse). In geringer Menge tritt sie auch unter den Produkten

der trockenen Destillation von Torf, Holz, Tabak auf. Buttersaures Ammoniak ist ein Bestandtheil des Tabakrauches und des Tabaksaftes.

Am reichlichsten bildet sie sich bei der sog. **Buttersäuregährung** aus Stärke, Zucker und Milchsäure; diese gehen unter Einwirkung der Milchsäurebacterien zuerst in Milchsäure über, die sich bei weiterem Fortschreiten der Gährung unter dem Einflusse eines anderen Fermentes (Spaltpilzes) in Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff spaltet nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Milchsäure}}{2\ (C_3H_6O_3)} = \underset{\text{Buttersäure.}}{C_4H_8O_2} + 2\ (CO_2) + 4\ H$$

Darstellung. Man bereitet die Buttersäure in grösserem Maassstabe durch Gährung des Zuckers mittelst faulen Käses. 3 kg Rohrzucker und 15 g Weinsäure werden in 13 kg Wasser gelöst; nach einigen Tagen fügt man etwa 100 g faulen Käse, der in 4 kg saurer Milch angerührt ist, und $1^1/_2$ kg Kreidepulver hinzu und lässt die Masse bei 30—35° etwa 5—6 Wochen gähren. Bei dieser Gährung bildet sich zuerst milchsaurer Kalk; durch die fortschreitende Gährung geht dieser unter Gasentwickelung (Kohlensäure und Wasserstoff) in buttersauren Kalk über, den man dann durch Kochen mit Natriumcarbonat (Soda) zersetzt und das gebildete Calciumcarbonat abfiltrirt. Die Lösung des buttersauren Natriums wird nun durch Abdampfen stark concentrirt und mit Schwefelsäure versetzt destillirt; im Destillat scheidet sich die Buttersäure auf der Oberfläche als ölige Flüssigkeit ab, die man nochmals über Chlorcalcium destillirt, um sie von Wasser und Essigsäure zu befreien.

Buttersäure kann auch durch Gährung von Stärkekleister oder von gekochten Kartoffeln mit Fleisch erhalten werden.

Sie bildet eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, besonders in verdünntem Zustande höchst unangenehmem Geruche nach ranziger Butter, ist von stark saurem Geschmacke; reagirt stark sauer; verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht und lässt sich destilliren.[1]) In Wasser ist sie in allen Verhältnissen löslich (Unterschied von Isobuttersäure).

Wie alle Fettsäuren ist auch die Buttersäure einbasisch; ihre Salze sind in Wasser leicht löslich.

Wird Buttersäure mit Alkohol und Schwefelsäure behandelt, so bildet sich buttersaures Aethyl oder Aethylbutyrat, $\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, **Buttersäureäther**, der wegen seines angenehmen Geruches nach Ananas sowohl in Parfümerien und Conditoreien, als auch zur künstlichen Fabrikation von Rum und Cognac verwendet wird.

Die **Isobuttersäure**, $(CH_3)_2.CH.COOH$, findet sich im freien

---

[1]) Von nicht flüchtigen Substanzen, z. B. von Milchsäure, mit der die Buttersäure häufig vorkommt, kann letztere durch Destillation getrennt werden.

Zustande in beträchtlicher Menge (2—3 %) im Johannisbrode (den schotenartigen Früchten von Ceratonia Siliqua) und lässt sich daraus darstellen. Sie ist der Gährungs- oder Normalbuttersäure sehr ähnlich, riecht weniger unangenehm und mischt sich nicht mit Wasser.

Valeriansäure oder Baldriansäure,

$C_5H_{10}O_2$ oder $(CH_3)_2 . CH . CH_2 . COOH$,

kommt im freien Zustande mit einem ätherischen Oel gemeugt in der Wurzel des Baldrians (Valeriana officinalis) vor, findet sich aber auch in der Angelikawurzel (Angelica officinalis), in den reifen Beeren und in der Rinde von Viburnum opulus (Schneeball), in den Blüthen von Anthemis nobilis, im Splint von Sambucus nigra (Hollunder), in den Früchten von Humulus Lupulus (insbesondere im alten Hopfen, der käseartig riecht) und noch in anderen Pflanzen.

Neben anderen flüchtigen Fettsäuren (Buttersäure etc.) findet sich Valeriansäure auch im Fussschweiss der Menschen, dann im Käse und bedingt vorzugsweise den unangenehmen Geruch derselben.

Zu ihrer Gewinnung destillirt man die betreffenden Pflanzentheile (zerschnittene Baldrianwurzel) mit Wasser, sättigt das Destillat mit Soda, verdampft zur Trockne, destillirt das gebildete Natriumsalz der Valeriansäure mit Schwefelsäure und wenig Wasser, und erhält so ein Destillat, auf welchem der grösste Theil der Säure ölig schwimmt.

Künstliche Darstellung. Künstlich kann sie leicht aus Amylalkohol oder Fuselöl durch Oxydation erhalten werden (S. 133). Sie entsteht daraus auf dieselbe Weise wie die Essigsäure aus Weingeist (Aethylalkohol) und die Ameisensäure aus Methylalkohol oder Holzgeist.

Es lässt sich die Oxydation des Fuselöls oder die Bildung der Valeriansäure leicht bewirken indem man entweder Platinschwarz mit Fuselöl angefeuchtet der Luft aussetzt oder Amylalkohol mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure der Destillation unterwirft.

Valeriansäure bildet sich neben anderen flüchtigen Fettsäuren (Buttersäure etc.) auch bei der Oxydation (Ranzigwerden) der Fette; bei der Oxydation und Fäulniss der Eiweisskörper oder Albuminate (des Käsestoffes u. s. w.). Der charakteristische Geruch und pikante Geschmack des alten Käses, besonders des Limburger Käses, rührt hauptsächlich von Baldriansäure her.

Eigenschaften. Die Valeriansäure ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, die bei 175° siedet, einen eigenthümlichen unangenehmen, an Baldrian und zugleich an faulen Käse erinnernden Geruch besitzt, brennend

sauer schmeckt, in Wasser sich schwierig auflöst, flüchtig und destillirbar ist.

Die valeriansauren Salze (Valerianate) riechen wie die Säure nach faulem Käse, fühlen sich wie die Salze aller höheren Fettsäuren fettig an, krystallisiren meist schwierig und sind zum grössten Theile in Wasser löslich.

Gewisse valeriansaure Salze (Wismuth-, Zinkvalerianat) werden in der Medicin als werthvolle Heilmittel benutzt.

Durch Destillation von valeriansaurem Natrium mit Alkohol und Schwefelsäure erhält man den Valeriansäureäther (Aethylvalerat oder Baldrianäther), eine farblose Flüssigkeit von angenehmem, obstartigem Geruche, die als Fruchtäther verwendet wird.

Durch Destillation von valeriansaurem Natrium mit Amylalkohol (Fuselöl) und Schwefelsäure bildet sich Valeriansäureamyläther (Amylvalerat), $C_5H_9O_2 . C_5H_{11}$, eine farblose Flüssigkeit, die mit Alkohol verdünnt einen durchdringenden angenehmen Geruch nach Aepfeln besitzt und im Handel unter dem Namen „Apfelöl" vorkommt. Sie findet in der Parfümerie Anwendung.

Capronsäure, $C_6H_{12}O_2$ oder $C_5H_{11}.COOH$,

ist neben Buttersäure in Verbindung mit Glycerin in Form eines zusammengesetzten Aethers (als Glycerid) in der Butter enthalten, ferner im Cocosnussöl (dem Fett der Frucht von Cocos nucifera), in Begleitung anderer Fettsäuren (Buttersäure) im Fruchtfleisch von Gingko biloba, in den Blüthen von Satyrium hircinum, in der Wurzel von Arnica montana.

Sie entsteht neben Essigsäure, Buttersäure und anderen flüchtigen Fettsäuren durch Oxydation von Fetten und Eiweissstoffen mit Braunstein und Schwefelsäure, sowie auch bei der Fäulniss der letzteren. Sie bildet eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit von schwachem, unangenehmem Schweissgeruch, ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

Oenanthylsäure, $C_7H_{14}O_2 = C_6H_{13}COOH$,

wurde bis jetzt im Pflanzenreiche nicht nachgewiesen. Man erhält sie durch Oxydation ihres Aldehyds, des Oenanthols, des Ricinusöls, der Oelsäure, des Wachses und verschiedener Fette mittelst Salpetersäure.

Eine farblose, fettartig riechende, ölartige Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Caprylsäure, $C_8H_{16}O_2 = C_7H_{15}COOH$,

wurde im Cocosfett nachgewiesen, soll auch in der Wurzel von Arnica montana vorkommen, ist ein Bestandtheil der ranzigen Butter, findet sich im Weinfuselöl und im Käse.

Eine ölige, nach Schweiss riechende Flüssigkeit, die in Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich ist.

Als Caprylsäureäthlyäther trägt sie zum Bouquet der Weine viel bei.

Pelargonsäure, $C_9H_{18}O_2 = C_8H_{17}COOH$,

findet sich in den Blättern verschiedener Pelargoniumarten, namentlich von Pelargoneum roseum, einer Pflanze aus der Familie der Geraniaceen, und soll auch im Runkelrübenfuselöl enthalten sein.

Sie entsteht durch Oxydation der Oelsäure, des Rautenöls und vieler Fette mit Salpetersäure und bildet eine ölartige Flüssigkeit, die schwach nach Buttersäure riecht, in der Kälte krystallinisch erstarrt, in Wasser kaum löslich ist, aber in Alkohol und Aether sich leicht löst.

B. Nichtflüchtige, feste oder eigentliche Fettsäuren.

Eine allgemeine Charakteristik derselben wurde schon S. 283 gegeben.

Caprinsäure, $C_{10}H_{20}O_2$,

ist ein Bestandtheil der Butter und findet sich darin als ätherartige Verbindung des Glycerins (als Glycerinäther); ferner ist sie in gewissen Pflanzenfetten, z. B. im Cocosfett enthalten.

Sie bildet eine feste weisse krystallinische Masse von schwachem Schweissgeruch und schmilzt bei 30 °.

Als Caprinsäureäthyläther trägt sie zum Bouquet der Weine bei.

Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$,

findet sich als Glycerinäther in mehreren Pflanzenfetten, besonders im Lorbeerfett, dem Fett der Früchte der Lorbeeren (Laurus nobilis), und im Fette der Pichurimbohnen.

Erscheint in krystallinischen, seidenglänzenden Nadeln oder als schuppig krystallinische Massen, schmilzt bei 43.6 °, ist in Wasser unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$,

findet sich als Glycerinäther in der Muscatbutter, einem Fette aus dem Samen von Myristica moschata, im Fett der Samen von Mangifera gabonensis, im Cocosfett und anderen Pflanzenfetten.

Bildet weisse, glänzende Krystallblättchen, die bei 54 ° schmelzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$,

bildet gemeinschaftlich mit Stearinsäure als Glycerinäther (Palmitin) einen wesentlichen Bestandtheil der festen und den Hauptbestandtheil der halb-

festen (salbenartigen) Fette des Pflanzen- und Thierkörpers (des Menschen- und Schweinefettes, der Kuhbutter etc.), und ist in geringer Menge auch in den fetten Oelen enthalten. Besonders reich an Palmitinsäure ist das Palmöl, das butterartige Fett aus den grünen Früchten der afrikanischen Oelpalme (Elaëis guineensis), dann das Menschen- und Schweinefett, die Kuhbutter, der Hammeltag u. s. w.

Um Palmitinsäure und Stearinsäure aus den Fetten darzustellen, werden diese mit Kalilauge gekocht (verseift), die Seife (palmitin- und stearinsaures Kalium) durch Kochsalz aus der Lösung abgeschieden und mit Salzsäure zersetzt. Die abgeschiedenen Säuren werden in Weingeist gelöst und durch Zuzatz von Magnesiumacetat zuerst stearinsaures Magnesium, später palmitinsaures Magnesium gefällt. Jeder Niederschlag wird für sich mit Salzsäure zersetzt, die abgeschiedenen Säuren noch einige Male auf dieselbe Weise behandelt und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Palmitinsäure bildet weisse, sich fettig anfühlende, krystallinische Nadeln, ist geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 62 °, löst sich in Wasser nicht auf, leicht aber in kochendem Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren sauer.

Von den Salzen der Palmitinsäure sind die palmitinsauren Alkalien in Wasser löslich. Palmitinsäure-Cethyl-Aether $\left.\begin{matrix} C_{16}H_{31}O \\ C_{16}H_{33} \end{matrix}\right\}O$, ist der Haupsbestandtheil des Walrathes (Sperma Ceti), eines Fettes, das in besonderen Höhlen des Kopfes verschiedener Wale (namentlich Physeter macrocephalus) vorkommt.

Palmitinsäure-Myricyläther ist der Hauptbestandtheil des Bienenwachses.

Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$,

bildet als Glycerinäther (Stearin) den Hauptbestandtheil aller festen Fette, vorwiegend des Rinds- und Hammeltalgs, des Hirsch- und Gemsfettes. Es ist eine weisse, feste, geschmack- und geruchlose, krystallinische Masse, die aus Alkohol krystallisirt weisse Blättchen bildet, welche bei 69.2 ° schmelzen und schuppig krystallinisch erstarren. Ist wie alle eigentlichen Fettsäuren in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether leicht löslich.

Stearinsäure wird im Grossen zur Bereitung der Stearinkerzen angewendet, die aus einem Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure bestehen, das mit etwas Wachs oder Paraffin zusammengeschmolzen wird, um das Krystallisiren beim Erkalten in den Kerzenformen zu verhindern.

Behufs Gewinnung der Stearin- und Palmitinsäure wird in den Stearinkerzen-Fabriken Rinds- oder Hammelstalg oder eine andere harte Talgsorte entweder mittelst concentrirter Schwefelsäure oder mit überhitzten gespannten Wasserdämpfen zersetzt, oder es wird das Fett mit Kalkmilch verseift und die erhaltene Kalkseife mit Schwefelsäure zerlegt. Die abgeschiedenen Säuren, ein Gemenge von Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure, werden zwischen erwärmten Platten in einer hydraulischen Presse ausgepresst, um sie von der flüssigen Oelsäure zu befreien.

Von den stearinsauren Salzen sind nur die stearinsauren Alkalien in Wasser löslich, sie werden aber wie die palmitinsauren Alkalien durch einen Ueberschuss von Wasser in freies Alkali und sich ausscheidende saure Salze zerlegt. In Kochsalzlösung sind die palmitinsauren und stearinsauren Alkalien unlöslich, werden deshalb durch Kochsalz aus ihren wässerigen Lösungen ausgeschieden. Aus stearinsaurem und palmitinsaurem Kalium oder Natrium bestehen die Seifen, von denen bei den Fetten ausführlicher die Rede sein wird.

Arachinsäure, $C_{20}H_{40}O_2$,

im Fett der Erdnuss (den Früchten von Arachis hypogaea) und in den Fruchtkernen von Nephelium lappaceum.

Behensäure, $C_{22}H_{44}O_2$,

im Fett der Behennüsse, der Samen von Moringa nux Behen, und im Fett des schwarzen Senfsamens.

Cerotinsäure, $C_{27}H_{54}O_2$,

findet sich im freien Zustande im Bienenwachs und kann mit Weingeist ausgezogen werden. In Verbindung mit Ceryl als Cerotinsäure-Cerylather bildet sie einen Bestandtheil des chinesischen Wachses.

Eine weisse, wachsartige, krystallinische Masse, die bei 78° C. schmilzt.

Mellissinsäure, $C_{30}H_{60}O_2$,

die höchste bekannte Fettsäure, wurde bis jetzt weder im Pflanzenkörper, noch als Bestandtheil einer thierischen Substanz nachgewiesen. Wird durch Erhitzen des Myricilalkohols mit Natronkalk erhalten; sie bildet einen wachsartigen Körper und schmilzt bei 91° C.

2. Wasserstoffärmere (ungesättigte) einbasische Säuren, $C_nH_{2n-2}O_2$. Gruppe der Oelsäure.

An die Fettsäuren schliessen sich einbasische organische Säuren an, welche 2 Atome Wasserstoff weniger enthalten als die entsprechenden Fett-

säuren, und deren Alkohole, mit Ausnahme des Allylalkohols, noch nicht dargestellt werden konnten. Durch Aufnahme von 2 Atomen (nascirenden) Wasserstoff gehen die meisten Säuren der Oelsäuregruppe in die entsprechenden Fettsäuren über.

Die bis jetzt bekannten Säuren dieser Reihe sind:

Acrylsäure . .	$C_3H_4O_2 = C_2H_3.COOH$
Crotonsäure . .	$C_4H_6O_2 = C_3H_5.COOH$
Angelicasäure . .	$C_5H_8O_2 = C_4H_7.COOH$
Brenzterebinsäure	$C_6H_{10}O_2 = C_5H_9.COOH$
Cimicinsäure . .	$C_{15}H_{28}O_2 = C_{14}H_{27}.COOH$
Hypogansäure .	$C_{16}H_{30}O_2 = C_{15}H_{29}.COOH$
Oelsäure . .	$C_{18}H_{34}O_2 = C_{17}H_{33}.COOH$
Erucasäure . .	$C_{22}H_{42}O_2 = C_{21}H_{41}.COOH$

Die wichtigste Säure dieser Reihe, der Repräsentant derselben, ist die Oelsäure; von den übrigen Gliedern haben für uns nur noch die Acrylsäure, die Angelicasäure und Erucasäure einiges Interesse.

Beim Schmelzen mit Kali- oder Natronhydrat werden sie unter Aufnahme von 2 Molecülen Wasser zersetzt und bilden unter Freiwerden von Wasserstoff 2 einbasische Fettsäuren:

$$\underset{\text{Acrylsäure}}{C_2H_3.COOH} + 2H_2O = \underset{\text{Ameisensäure}}{CH_2O_2} + \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3COOH} + H_2$$

In ähnlicher Weise werden diese Säuren auch durch Oxydationsmittel (Chromsäure, Salpetersäure) gespalten.

Acrylsäure, $C_3H_4O_2$ oder $C_2H_3.COOH$,

das niedrigste Glied der Oelsäuregruppe, bildet sich durch Oxydation des Allyl-Alkohols (S. 134), wobei unter Verlust von 2 Atomen H zuerst Acrylaldehyd oder Acroleïn (S. 135) entsteht, das durch weitere Oxydation in Acrylsäure übergeht:

$$\underset{\text{Allylalkohol}}{C_3H_6O} + O = \underset{\text{Acrylaldehyd}}{C_3H_4O} + H_2O$$

$$\underset{\text{Acrylaldehyd}}{C_3H_4O} + O = \underset{\text{Acrylsäure.}}{C_3H_4O_2}$$

Es ist eine wasserhelle, der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt. Durch sehr lange Behandlung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure (nascirenden Wasserstoff) geht sie unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff in die entsprechende Fettsäure (Propionsäure) über:

$$\underset{\text{Acrylsäure}}{C_2H_3.COOH} + H_2 = \underset{\text{Propionsäure.}}{C_2H_5.COOH}$$

Angelicasäure, $C_5H_8O_2 = C_4H_7.COOH$,

findet sich neben Valeriansäure und Essigsäure im freien Zustande in der Angelicawurzel (Angelica Archangelica), ferner in der Moschus- oder Sumbulwurzel. Das Aldehyd der Angelicasäure, C_5H_8O, ist ein wesentlicher Bestandtheil des Römisch-Kamillenöls, des flüchtigen Oeles von Anthemis nobilis. Durch Oxydation geht dieses Aldehyd in Angelicasäure über. Neben dem sauerstoffhaltigen Aldehyd der Angelicasäure enthält das Römisch-Kamillenöl noch einen Kohlenwasserstoff ($C_{10}H_{16}$), welcher beim Erhitzen des Oeles mit Kalihydrat überdestillirt, während angelicasaures Kali zurückbleibt.

Oelsäure (Elaïnsäure oder Oleïnsäure),

$C_{18}H_{34}O_2 = C_{17}H_{33}.COOH$,

findet sich als Glycerinäther (Oleïn oder Elaïn) in fast allen natürlichen Fetten des Pflanzen- und Thierreiches und bildet den Hauptbestandtheil aller flüssigen Fette oder fetten Oele, besonders des Baumöles, Rüböles und anderer sog. nicht trocknender Oele, dann des Fischthrans und des Leberthrans.

Um sie aus den flüssigen Pflanzenfetten darzustellen, wird das Oel (Baumöl, Mandelöl etc.) mit Bleioxyd verseift, aus den erhaltenen Bleisalzen (stearin-, palmitin- und oleïnsaurem Blei) wird das ölsaure Blei mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung mit Salzsäure zersetzt. Das gefällte Chlorblei wird abfiltrirt und die Flüssigkeit verdunstet, wobei unreine Oelsäure zurückbleibt. Um sie zu reinigen, löst man sie in Ammoniak, fällt mit Chlorbarium, krystallisirt das Bariumsalz aus Alkohol und zersetzt es bei Abschluss der Luft mit Weinsäure.

Die reine Oelsäure bildet eine farblose, geruch- und geschmacklose ölige Flüssigkeit, die bei + 4 ° erstarrt, in Wasser nahezu unlöslich ist, in Alkohol und Aether sich aber leicht löst. Es ist eine eine nichtflüchtige Säure, die nur mit überhitzten Wasserdämpfen überdestillirt werden kann.

Bei Luftzutritt nimmt sie mit grosser Begierde Sauerstoff auf, färbt sich in Folge der Oxydation gelb, wird ranzig und reagirt dann sauer.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird sie unter Aufnahme von $2\,H_2O$ in Palmitinsäure und Essigsäure gespalten:

$$\underset{\text{Oelsäure}}{C_{18}H_{34}O_2} + 2\,H_2O = \underset{\text{Palmitinsäure}}{C_{16}H_{32}O_2} + \underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_2} + 2\,H$$

Leitet man durch Oelsäure Dämpfe von salpetriger Säure, so erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse und wird in die isomere Elaïdinsäure verwandelt.

Von den ölsauren Salzen sind nur die Alkalisalze (Kalium- und Natriumoleat) in Wasser löslich. Diese bilden Bestandtheile unserer Seifen und werden wie die Alkalisalze der Stearinsäure und Palmitinsäure durch viel Wasser in freies Alkali und in ein unlösliches saures Salz zerlegt.

Das ölsaure Blei, der hauptsächlichste Bestandtheil des Bleipflasters, ist in Aether löslich, während stearinsaures und palmitinsaures Blei darin unlöslich sind.

Der Oelsäure sehr ähnlich ist die Leinölsäure, $C_{16}H_{28}O_2$, ein gelbliches Oel, welches als Glycerinäther im Leinöl, Hanföl, Mohnöl und allen anderen sog. trocknenden Oelen vorkommt, an der Luft sich sehr leicht verändert und mit salpetriger Säure keine Elaïdinsäure gibt. Im Ricinusöl ist eine der Oelsäure ähnliche Säure, die Ricinussäure, $C_{18}H_{34}O_2$, als Glycerinäther enthalten, ein farbloses Oel, das an der Luft sich nicht oxydirt.

Erucasäure, $C_{22}H_{42}O_2$,

ist als Glycerinäther im fetten Oel des Senfsamens, im Rüböl und im Traubenkernöl enthalten. Weisse, lange, dünne Nadeln, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

II. Zweiwerthige (dihydrische) Säuren.

(Abkömmlinge der zweiwerthigen Alkohole.)

I. Zweiwerthige, einbasische Säuren, $C_nH_{2n}O_3$.

Die Säuren dieser Reihe enthalten eine Carboxylgruppe, aber zwei Hydroxylgruppen, wovon eine mit dem Kohlenwasserstoff-Radical verbunden ist, die andere der Carboxylgruppe angehört. Jedem zweiwerthigen Alkohol entsprechen zwei Säuren. Bei theilweiser Oxydation gehen sie durch Verlust von 2 Atomen Wasserstoff und Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff in Säuren über, welche einbasisch sind und die Milchsäuregruppe bilden; bei vollständiger Oxydation treten in den Glycolen an die Stelle von 4 H zwei Atome Sauerstoff, wodurch zweibasische Säuren gebildet werden, die 2 Carboxylgruppen enthalten und nach der zu ihr gehörigen Oxalsäure den Namen Oxalsäurereihe führen.

Die zweiwerthigen Säuren heissen auch Oxyfettsäuren oder Oxysäuren, da sie in naher Beziehung zu den Fettsäuren stehen und aus diesen durch Ersetzung eines Wasserstoffatomes durch eine Hydroxylgruppe hervorgehen können.

Auf diese Weise entsteht aus

$CH_3.COOH$	die	$CH_2.OH.COOH$
Essigsäure		Glycolsäure oder Oxyessigsäure.

aus $C_2H_5.COOH$ die $C_2H_4.OH.COOH$ u. s. w.
Propionsäure Milchsäure.

Der H der Carboxylgruppe kann in den Oxysäuren leicht durch Metalle oder durch Alkoholradicale ersetzt werden, wodurch Salze und zusammengesetzte Aether (Ester) entstehen.

Die Milchsäure-Gruppe

enthält folgende Glieder:

Hypothetische Kohlensäure (Kohlensäurehydrat) . .	$CH_2O_3 = CO.OH.OH$
Glycolsäure oder Oxyessigsäure	$C_2C_4O_3 = CH_2OH.COOH$
Milchsäure oder Oxypropionsäure	$C_3H_6O_3 = C_2H_4OH.COOH$
Oxybuttersäure	$C_4H_8O_3 = C_3H_6OH.COOH$
Oxyvaleriansäure	$C_5H_{10}O_3 = C_4H_8OH.COOH$
Oxycapronsäure	$C_6H_{12}O_3 = C_5H_{10}OH.COOH$
Oxyönanthylsäure. . . .	$C_7H_{14}O_3 = C_6H_{12}OH.COOH$
Oxycaprylsäure	$C_8H_{16}O_3 = C_7H_{14}OH.COOH$

Nur die drei ersten Glieder dieser Reihe haben für uns allgemeines Interesse.

Die Kohlensäure, CH_2O_3 oder $CO.OH.OH = CO(OH)_2$,

kann vom unbekannten Methylglycol $CH_2(OH)_2$ abgeleitet werden, ist aber im freien Zustande nicht existenzfähig, weil sie im Momente des Freiwerdens sich sofort in Kohlensäure-Anhydrid und Wasser spaltet. Sie ist nur als Kohlensäure-Anhydrid $CO_2 = CO.O$ (Kohlendioxyd, wasserfreie Kohlensäure) bekannt, eine Verbindung, die in der unorganischen Chemie abgehandelt wird.

Die hypothetische Kohlensäure, das Hydrat des Kohlendioxyds CO_2, kann als eine Verbindung des zweiwerthigen Radicals CO (Carbonyl oder Kohlenoxyd) mit 2 Hydroxylgruppen angesehen werden. Durch Vertretung der Wasserstoffatome durch Metalle entstehen die kohlensauren Salze oder Carbonate, z. B. CO_2Ca oder CO_3Ca = Calciumcarbonat.

Von den zahlreichen Derivaten der hypothetischen Kohlensäure haben praktische Bedeutung:

a. Das Kohlendisulfid CS_2, Schwefelkohlenstoff, das Anhydrid der Sulfokohlensäure (Trisulfocarbonsäure) $CH_2S_3 = CS(SH)_2$.

Diese Verbindung wird in Fabriken im Grossen durch Ueberleiten von Schwefeldämpfen über glühende Kohlen dargestellt und bildet eine farblose,

stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche sehr unangenehm riecht und schon bei 47 °C. siedet. Der Geruch rührt von einer fremden Beimischung her, denn er verschwindet, sobald käuflicher Schwefelkohlenstoff gereinigt, d. h. über Quecksilber oder etwas Quecksilberchlorid destillirt wird. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet Schwefelkohlenstoff sehr rasch; füllt man damit ein Porcellanschälchen bis nahe zum Rande und treibt dann mittelst eines Blasebalgs längere Zeit einen kräftigen Luftstrom über die Flüssigkeit, so wird durch das rasche Verdunsten so viel Wärme verbraucht, dass ein Theil der Flüssigkeit zu einer festen weissen, blumenkohlähnlichen Masse erstarrt.

In Wasser ist Schwefelkohlenstoff unlöslich, er ist schwerer als Wasser (spec. Gew. 1.3) und sinkt darin unter. Mit Alkohol und Aether lässt er sich in allen Verhältnissen mischen. Er ist ausserordentlich leicht entzündlich und verbrennt mit bläulicher Flamme zu Kohlendioxyd (CO_2) und schwefliger Säure (SO_2) unter Abscheidung von Schwefel.[1]) Sein Dampf mit Luft gemengt entzündet sich leicht unter heftiger Explosion. Lässt man einige Tropfen in einer mit Stickstoffoxyd gefüllten Flasche verdunsten und entzündet dieses Gasgemenge, so verbrennt es unter schwacher Explosion mit glänzend blauvioleter Flamme (Schwefelkohlenstofflampe für photographische Zwecke). Man benutzt Schwefelkohlenstoff als vorzügliches Lösungsmittel für Jod, Schwefel, Phosphor, fette Oele, Harze, Kautschuk u. s. w.

Nach Versuchen von Ph. Zöller ist Schwefelkohlenstoffdampf ein sehr wirksames Conservirungs- und Desinfectionsmittel; in einem verhältnissmässig sehr wenig Schwefelkohlenstoffdampf enthaltenden Luftraum findet weder Schimmelbildung noch Fäulniss statt.[2]) Bringt man Fleisch, todte Frösche, Eidechsen u. s. w. in verschlossene, mit einigen Cubikcentimetern Schwefelkohlenstoff beschickte Gläser, so halten sie sich jahrelang ohne irgend welches Anzeichen von Fäulniss. Schwefelkohlenstoffdampf eingeathmet, erzeugt Schwindel, Congestionen und heftiges Erbrechen; auf kleinere Thiere wirkt stark schwefelkohlenstoffhaltige Luft nach kurzer Zeit tödtlich. Man kann daher Schwefelkohlenstoff zur Vertilgung der Samenrüsselkäfer, der Reblaus (Phylloxera vastatrix) und anderer Insekten benutzen. Da aber reiner Schwefelkohlenstoff auch leicht diePflanzen tödtet, so eignet sich zu diesem Zweck besser das unten beschriebene xanthogensaure Kali.

---

[1]) Die leichte Entzündbarkeit des Schwefelkohlenstoffs wird in frappanter Weise ersichtlich, wenn man mit einem heissen Glasstab zuerst Aether, dann kurze Zeit darauf Schwefelkohlenstoff berührt. Nur letzterer fängt hierbei Feuer.

[2]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. 1876. S. 707.

Eine brennende Schwefelkohlenstofflampe kann wegen der bei der Verbrennung entstehenden schwefligen Säure zur Vertilgung von Schimmel- und Schwammbildung, zur Desinfection von Kellern, Gährlokalen und zum Schwefeln der Fässer benutzt werden.[1])

b. Die Xanthogensäure (Aethyldisulfocarbonsäure) $C_3H_6OS_2O = CS<^{O.C_2H_5}_{SH}$, aus ihrem Kaliumsalz durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden, ist eine ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, in Wasser unlöslich, zersetzt sich schon bei 24° in Alkohol und Schwefelkohlenstoff[2]) und kann als eine Verbindung von Alkohol und Schwefelkohlenstoff angesehen werden.

Nach Ph. Zöller's Untersuchungen besitzt Xanthogensäure dieselben conservirenden und antiseptischen Eigenschaften wie Schwefelkohlenstoff und bildet auch ein Fällungsmittel für Eiweissstoffe. Versetzt man eine eiweisshaltige Flüssigkeit, z. B. sauren Traubensaft mit 5—10 Tropfen einer zehnprocentigen Kaliumxanthogenatlösung, so scheiden sich unter dem Einflusse der durch die Pflanzensäure frei gewordenen Xanthogensäure alle Eiweissstoffe aus und setzen sich in der Ruhe vollständig ab. Stets genügen wenige Tropfen Kaliumxanthogenatlösung, um auch in anderen sauren Eiweisslösungen eine flockige Eiweissausscheidung hervorzubringen. Sind die Lösungen nicht schon an und für sich sauer, so werden sie mit sehr verdünnten Säuren angesäuert.[3])

Das Kaliumsalz der Xanthogensäure (Kaliumxanthogenat) $CS<^{O.C_2H_5}_{SK}$ erhält man durch Auflösen von Aetzkali in Alkohol und allmählichen Zusatz von Schwefelkohlenstoff.[4]) Es krystallisirt in Nadeln, löst sich in Wasser leicht auf und ist, wenn es nicht in allzugrosser Menge angewendet wird, weder den Pflanzen noch den Thieren schädlich. Kommt dieses Salz in wässeriger Lösung für sich oder besser mit Superphosphat vermischt in den Boden, so wird es zersetzt und entwickelt bei

---

[1]) Polyt. Notizblatt. 1878. S. 55.

[2]) Lewin hat sich durch Versuche an Meerschweinchen überzeugt, dass dieselbe Zersetzung durch die Körperwärme auch im thier. Organismus erfolgt, wodurch Vergiftungserscheinungen eintreten.

[3]) Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1880. S. 1062.

[4]) Aethylalkohol kann auch durch den billigen Amylalkohol (Fuselöl) ersetzt werden. Schüttelt man concentrirte Kalilauge mit Amylalkohol und mischt Schwefelkohlenstoff hinzu, so erwärmt sich bald die ganze Masse und man erhält sofort das feste Amylxanthogenat (Zöller).

Zutritt von Feuchtigkeit (Regen) langsam Schwefelkohlenstoff, der vorhandene Insekten vernichtet und den Pflanzen nichts schadet. Es ist das beste Mittel, um Reblaus (Phylloxera) und andere den Pflanzen schädliche Bodenungeziefer und Insekten zu tödten.

Das Salz mit Erde und Superphosphat vermischt, kann in jede gewünschte oder nothwendige Tiefe gebracht werden und dort bei hinzutretender Feuchtigkeit seine Wirksamkeit äussern. Bei Sträuchern können in das Bereich der Wurzeln 3—5 g des Salzes kommen, ohne dass sich eine nachtheilige Wirkung auf dieselben äussert. Billiger als das aus Aethylalkohol bereitete Salz ist das aus Amylalkohol dargestellte amylxanthogensaure Salz.

Das xanthogensaure Kali verhindert auch die Bildung von Schimmel und anderen Pilzen, verzögert die Gährung und Fäulniss, und kann deshalb zur Conservirung von Nahrungsmitteln, als Beizmittel für Samen, um z. B. den Steinbrand des Weizens abzuhalten, verwendet werden. Eine geringe Menge dieses Salzes frischem Urin zugesetzt, schützt denselben sehr lange Zeit vor Fäulniss. Frischer Traubenmost kann durch einen kleinen Zusatz des Salzes monatelang vor Zersetzung und Schimmelbildung bewahrt werden.

c. Werden in der hypothetischen Kohlensäure $CO(OH)_2$ die Hydroxylgruppen ganz oder theilweise durch die Amidgruppe NH_2 ersetzt, so erhält man

$CO<^{NH_2}_{OH}$ Carbaminsäure und $CO<^{NH_2}_{NH_2}$ Carbamid (Harnstoff).

Die Carbaminsäure ist im freien Zustande nicht bekannt. Ihr Ammoniumsalz $CO<^{NH_2}_{ONH_4}$, Ammoniumcarbamat oder carbaminsaures Ammon, entsteht durch direkte Vereinigung von 2 Mol. Ammoniak ($2\,NH_3$) mit Kohlendioxyd CO_2. Eine feste weisse Masse, die sich bei 60° verflüchtigt und dabei in Kohlendioxyd (CO_2) und 2 Mol. Ammoniak ($2\,NH_3$) zerfällt, welche sich beim Erkalten wieder verbinden. Das im Handel vorkommende anderthalbfach kohlensaures Ammonium (Ammoniumcarbonat), welches durch Sublimation von Salmiak und Kreide erhalten wird, ist eine Verbindung von Ammoniumcarbamat mit saurem kohlensaurem Ammonium:

$$CO<^{NH_2}_{ONH_4} + CO<^{OH}_{ONH_4}.$$

Es ist eine durchscheinende farblose Masse, welche nach Ammoniak riecht und sich leicht verflüchtigt. Der Luft ausgesetzt, verliert es Ammonium-

carbamat und hinterlässt ein weisses Pulver von saurem kohlensaurem Ammonium.

d. Harnstoff (Carbamid), $CH_4N_2O = CO(NH_2)_2$, das Diamid der hypothetischen Kohlensäure $CO(OH)_2$, kann man als Abkömmling des Ammoniaks betrachten, entstanden aus 2 Molecülen Ammoniak, in welchen 2 Atome Wasserstoff durch das zweiwerthige Säureradical Carbonyl $= CO$ vertreten werden.

Diese Verbindung ist in vielen thierischen Flüssigkeiten, insbesondere aber im Harn der Menschen und der Fleischfresser gelöst enthalten. In geringer Menge findet sich Harnstoff auch im Schweisse, im Blute und anderen thierischen Flüssigkeiten.

Normaler Menschenharn enthält zwischen 2.5 und 3.2 % Harnstoff; in 24 Stunden sondert ein gesunder Mensch 30—36 g aus, mehr bei vorherrschend animalischer als vegetabilischer Kost. Der im Urin enthaltene Harnstoff ist das letzte Zersetzungsprodukt der im thierischen Organismus umgesetzten Eiweissstoffe; die Menge desselben ist daher ein Maass für die Grösse des Stoffwechsels.

Bildung des Harnstoffs im thierischen Organismus. Harnstoff wird im thierischen Organismus aus den stickstoffhaltigen Eiweissstoffen der Nahrung gebildet. Bisher glaubte man, dass er in den thierischen Geweben durch Oxydation (Spaltung) der Eiweisskörper gebildet werde; neuere Versuche haben aber zur Kenntniss gebracht, dass dies nicht der Fall sein kann, da auch der Stickstoff noch anderer Substanzen als der Eiweisskörper im Säugethierorganismus zur Bildung von Harnstoff benutzt wird, und zwar sowohl der Stickstoff gewisser Amidosäuren, namentlich derjenigen, welche wir als Spaltungsprodukte der Eiweisskörper kennen, z. B. Asparagin, Leucin, als auch der Stickstoff des Ammoniaks, besonders wenn dasselbe an Kohlensäure gebunden ist. Nachdem auch die Amidosäuren bei ihrer völligen Zersetzung Ammoniak liefern, welches überall, wo es mit Kohlensäure, CO_2 zusammentrifft, carbaminsaures Ammon erzeugt, so betrachtet E. Drechsel auf Grund seiner neueren Untersuchungen diese Verbindung als die Muttersubstanz, aus welcher im lebenden Organismus durch abwechselnde Reduction (Abspaltung von Sauerstoff) und Oxydation (Abspaltung von Wasserstoff), also unter Abgabe der Elemente des Wassers (H_2O) Harnstoff gebildet wird:

$$\underset{\text{Carbaminsaures Ammon}}{CO.NH_2.O.NH_4} - H_2O = \underset{\text{Harnstoff.}}{CO(NH_2)_2}$$

Der Weg, auf welchem der Stickstoff der Eiweisskörper im Organismus der Säugethiere in Form von Harnstoff gebracht wird, ist hiernach folgender: Zunächst werden die Eiweisskörper gespalten, wobei Amidosäuren entstehen; diese letzteren werden völlig verbrannt unter Bildung von CO_2 und NH_3, welche sich in dem Verhältniss von $CO_2 : 2NH_3$ sofort zu carbaminsaurem Ammon vereinigen; letzteres Salz endlich unterliegt einer Oxydation (Abspaltung von H) und darauf folgender Reduktion (Abspaltung von O), wodurch es unter Verlust von H_2O in

Harnstoff übergeführt wird.[1]) Der gebildete Harnstoff wird in den Nieren aus dem Blute abgesondert und mit dem Harn aus dem Körper entfernt. So lange das Leben besteht, wird der Stickstoff der umgesetzten und verbrauchten Eiweissstoffe in Form von Harnstoff durch die Nieren im Harn ausgeschieden.[2])

Man kann den Harnstoff aus dem Urin der Fleischfresser und der Menschen erhalten, wenn man denselben zur dünnen Syrupsconsistenz abdampft und nach dem Erkalten mit ziemlich concentrirter reiner Salpetersäure im Ueberschuss versetzt. Es scheidet sich der Harnstoff in Verbindung mit Salpetersäure (als salpetersaurer Harnstoff) in Form einer dunkelbraunen krystallinischen Masse aus. Diese Verbindung wird mit kohlensaurem Baryt zerlegt, das Filtrat zur Trockne verdampft und der Harnstoff von den Salzen mit Alkohol getrennt.

Der Harn der Fleischfresser, des Löwen, Tigers und Bären ist so reich an Harnstoff, dass oft ohne vorhergehende Abdampfung nach Zusatz von Salpetersäure die Ausscheidung von salpetersaurem Harnstoff erfolgt.

Künstliche Darstellung. Harnstoff war der erste organische Körper, welcher im Jahre 1828 von Wöhler in Göttingen künstlich (synthetisch) aus anorganischen Kohlenstoffverbindungen dargestellt wurde. Verdampft man eine Lösung von cyansaurem Ammonium $CN.ONH_4$ zur Trockne, so verwandelt sich dasselbe in Harnstoff:

$$\underset{\text{Cyansaures Ammonium}}{CN.ONH_4} \text{ oder } CH_4N_2O \text{ gibt } \underset{\text{Harnstoff.}}{CO(NH_2)_2} \text{ oder } CH_4N_2O$$

---

[1]) Journal für praktische Chemie. N. F. Bd. 22 (1880), S. 476.

[2]) Normaler frischer Menschenharn, das wichtigste Absonderungsprodukt des Stoffwechsels, ist von bernsteingelber oder röthlichgelber Farbe, reagirt stark sauer und trübt sich beim Erkalten sehr schwach durch ausgeschiedenen Blasenschleim. Bei acuten Krankheiten, welche mit Fieber auftreten, ist der Harn dunkler gefärbt, hat einen feurigrothen Stich und bildet beim Erkalten oft gelbe oder rothe Sedimente (vergl. Harnsäure). Die wesentlichsten Bestandtheile des normalen Menschenharns sind: Wasser, Harnstoff, Harnsäure und Mineralsalze, darunter Phosphate (Calcium-, Magnesium- und Natriumphosphat), Sulfate (Kaliumsulfat) und Kochsalz. Im Mittel enthält normaler Menschenharn in 100 Theilen 96 Theile Wasser und 4 Theile feste Stoffe, doch wechselt der Gehalt an Wasser und festen Bestandtheilen nach Ernährungsweise, Alter, Geschlecht, körperlicher Bewegung, Temperaturverhältnissen und Krankheitserscheinungen. Innerhalb 24 Stunden sondert ein gesunder Mensch im Mittel 1500 ccm $= 1^1/_2$ l Harn aus. Im Winter ist die Harnausscheidung grösser als im Sommer, wo wegen der höhen Temperatur viel Wasser durch Hautausdünstung abgegeben wird. Bei gewissen Krankheiten, z. B. der Cholera wird sehr wenig Urin abgesondert, bei anderen (Diabetes) ist dagegen die Urinentleerung eine massenhafte.

Im reinen Zustande bildet Harnstoff lange, farblose, nadelförmige, gestreifte, vierseitige Prismen, welche kühlend bitterlich schmecken, sich in Wasser und Weingeist leicht auflösen, in Aether aber unlöslich sind. Die Lösung reagirt neutral, aber trotzdem geht Harnstoff als Amidkörper (S. 118) nicht nur mit Säuren, sondern auch mit Basen und Salzen Verbindungen ein, die leicht krystallisiren. Besonders beachtenswerth sind von diesen zahlreichen Verbindungen: der salpetersaure Harnstoff, $CH_4N_2O.HNO_3$, der oxalsaure Harnstoff, $2\,(CH_4N_2O)\,C_2H_2O_4$, dann eine Verbindung von Harnstoff mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, salpetersaurer Quecksilberoxyd-Harnstoff, $CH_4N_2OHgNO_3$, ein weisser, flockiger Niederschlag, der entsteht, wenn eine verdünnte Harnstofflösung mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzt wird. Endlich gibt es auch eine Verbindung des Harnstoffs mit Chlornatrium, Harnstoffchlornatrium, $CH_4N_2O.NaCl + H_2O$.

Zersetzungen des Harnstoffs. Beim Faulen des Urins spaltet sich der Harnstoff durch Einwirkung eines im Harn enthaltenen Fermentes (Spaltpilzes, Micrococcus ureae Cohn), dessen Sporen in der Luft sehr verbreitet sind, unter Aufnahme von Wasser in Kohlensäure und Ammoniak (Ammoniumcarbonat):

$$\underset{\text{Harnstoff}}{CH_4N_2O} + 2\,H_2O = \underset{\text{Ammonium-carbonat.}}{CO_3(NH_4)_2}$$

Durch Aufnahme von Wasser wird somit der Harnstoff in kohlensaures Ammoniak umgewandelt. Diese Umwandlung des Harnstoffs beim Faulen des Urins ist die Ursache, warum Harn, der frisch sauer reagirt, beim Stehen an der Luft nach einiger Zeit neutral, dann alkalisch wird, einen ammoniakalischen, unangenehmen Geruch annimmt und sich durch ausgeschiedene Krystalle von Ammoniummagnesiumphosphat und durch Pilzvegetationen trübt. Auf dem Ammoniakgehalt des faulen Urins beruht bekanntlich hauptsächlich der Düngerwerth der Jauche (Gülle), ebenso ist das flüchtige kohlensaure Ammoniak die Ursache des bekannten scharfen Ammoniakgeruchs in den Ställen.

Eine Spaltung oder Zersetzung des Harnstoffs in Kohlensäure und Ammoniak findet unter Wasseraufnahme auch statt beim Erhitzen seiner wässerigen Lösung in zugeschmolzenen Röhren bis 230—240° C. oder beim Kochen desselben mit Alkalien oder mit starken Mineralsäuren.

Der Harnstoff zersetzt sich auch sehr leicht durch salpetrige Säure und zerfällt dabei wie alle anderen Amide in Wasser, Kohlensäure und gasförmigen Stickstoff:

$$CO(NH_2)_2 + 2\,HNO_2 = CO_2 + 3\,H_2O + 2\,N_2.$$

Werden im Harnstoff 1, 2 oder 3 Wasserstoffatome durch Alkohol- oder Säureradicale vertreten, so entstehen die sog. **zusammengesetzten Harnstoffe**, von denen man eine grosse Anzahl kennt.

Erkennung und quantitative Bestimmung des Harnstoffs. Um Harnstoff im Harn nachzuweisen, wird eine kleine Quantität (20 g) im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz eingedampft und der Rückstand wiederholt mit Alkohol behandelt. Concentrirt man dann den alkoholischen Auszug, so scheidet sich Harnstoff in gefärbten Krystallen aus. Löst man diese in wenig Wasser oder Alkohol und lässt sie mit reiner Salpetersäure versetzt unter dem Mikroskope krystallisiren, so bilden sich Krystalle von salpetersaurem Harnstoff, die an ihren rhombischen, wie Dachziegel übereinandergeschobenen Tafeln leicht zu erkennen sind.

Die **quantitative Bestimmung des Harnstoffs** geschieht nach der Liebig'schen Methode mit einer titrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, bereitet durch Auflösen von 77.2 g reinem Quecksilberoxyd in Salpetersäure, Verdunsten zum Syrup und Verdünnen zu 1000 ccm.

Man entfernt aus 40 ccm Harn die Phosphorsäure mit 20 ccm Baryt (einer Mischung von 1 Vol. salpetersaurem Baryt mit 2 Vol. Barytwasser), zweckmässig auch das Chlor mit Silbernitrat, säuert 15 ccm des Filtrates (= 10 ccm Harn) schwach an und setzt so lange von der auf reinen Harnstoff titrirten Lösung des salpetersauren Quecksilbers zu, bis eine herausgenommene Probe eben anfängt sich auf Zusatz von Natriumcarbonat schwach gelb zu färben (von ausgeschiedenem Quecksilberoxydhydrat oder basisch salpetersaurem Quecksilberoxyd). Man liest alsdann die verbrauchten CC. der Quecksilberlösung ab und berechnet die Menge des Harnstoffs in dem untersuchten 10 ccm Harn. Jeder verbrauchte ccm der Quecksilberlösung zeigt 0.01 g Harnstoff an.

In inniger Beziehung zum Harnstoff steht die

Harnsäure, $C_5H_4N_4O_3$, eine schwache zweibasische, stickstoffhaltige Säure, die neben Harnstoff in geringer Menge im Harn der Menschen meist an Kalium und Natrium gebunden vorkommt.

Die mittlere tägliche Menge der Harnsäure beträgt bei gesunden Männern 0.4—1.5 g. In viel grösserer Menge, aber von Harnstoff nicht begleitet, findet sie sich in den Excrementen der Vögel (Hühner-, Tauben-, Gänsekoth, im Guano), vieler Reptilien (der Schlangen) und Insekten (Schmetterlinge, Käfer), die oft fast ganz, theils aus freier Harnsäure, theils aus saurem harnsaurem Ammonium bestehen. Thiere, welche grosse Mengen von Harnsäure ausscheiden, wie die Vögel und Reptilien, entleeren durch ihre Nieren keinen Harnstoff. Im Harn der Pflanzenfresser ist die Harnsäure zum grössten Theil durch Hippursäure ersetzt (vergl. diese); der Harn der Fleischfresser ist frei von Harnsäure oder enthält nur Spuren. In Gelenken von Gichtkranken setzen sich Concretionen von harnsaurem

Natrium ab; ebenso bestehen der Harngries, die Harn- oder Blasensteine und die Nierensteine, die sich bei gewissen Krankheiten in den Nieren oder in der Harnblase absondern und grosse Schmerzen verursachen, aus krystallisirter freier Harnsäure, gemengt mit harnsaurem Ammoniak, manche enthalten neben Harnsäure auch Calciumoxalat, oft bestehen sie aber aus einem Gemenge von phosphorsaurem Kalk mit phosphorsaurer Ammoniakmagnesia.

Wird frischer Menschenharn mit einer Säure (Salzsäure) versetzt, so fällt nach einiger Zeit die Harnsäure als ein bräunliches oder rothgelbes Pulver nieder. Bei gewissen Krankheiten, wie bei Gicht, Rheumatismus, bei allen Krankheiten, die mit Fieber verbunden sind, scheiden sich aus dem sauer reagirenden Harn beim Stehen häufig graue, gelbe oder röthlich gefällte Sedimente ab, die aus krystallisirter Harnsäure und harnsauren Salzen (saurem harnsaurem Natrium, gemengt mit harnsaurem Ammoniak) bestehen. Bei Fieberkrankheiten ist dieser Niederschlag ziegelroth oder rosenroth gefärbt.[1])

Wie Harnstoff, so ist auch Harnsäure ein Zersetzungsprodukt der stickstoffhaltigen Körperbestandtheile (Eiweissstoffe), entstanden durch unvollkommene Oxydation derselben. Bei vollständiger Oxydation wird die Harnsäure zerlegt in Harnstoff und Kohlensäure.

Am besten gewinnt man die Harnsäure aus dem Guano oder aus Schlangenexcrementen, indem man sie mit verdünnter Natronlauge auskocht, die Auflösung filtrirt und siedend heiss in einen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure giesst. Die gefällte Harnsäure wird ausgewaschen und getrocknet.

Sie bildet ein weisses, leichtes, krystallinisches Pulver, ist geschmack- und geruchlos, in Wasser in höchst geringer Menge löslich und ganz unlöslich in Alkohol und Aether.

In mässig concentrirter Salpetersäure löst sich Harnsäure unter Zersetzung und Gasentwickelung (CO_2 und N) ziemlich leicht auf. Befeuchtet man eine Spur Harnsäure auf einer Porcellanschale mit Salpetersäure und erwärmt, so löst sie sich schnell auf und hinterlässt zur Trockne abgedampft einen röthlichen Rückstand, der mit einer Spur Ammoniak befeuchtet, eine schöne purpurrothe Farbe annimmt (Murexid). Befeuchtet man die rothe Masse mit etwas Aetzkali, so wird sie prachtvoll purpurblau. Es ist dies ein sehr empfindliches Erkennungsmittel für Harnsäure.

---

[1]) Der weisse Niederschlag, welcher im neutral oder alkalisch reagirenden Harn oft entsteht, besteht aus krystallisirter phosphorsaurer Ammoniakmagnesia, die in Essigsäure sich auflöst. Im Pferdeharn bilden sich oft Niederschläge von Calciumcarbonat.

Durch gelinde Oxydation mittelst Salpetersäure nimmt die Harnsäure Sauerstoff und Wasser auf und zerfällt in Alloxan und Harnstoff:

$$\underset{\text{Harnsäure}}{C_5H_4N_4O_3} + O + H_2O = \underset{\text{Alloxan}}{C_4H_2N_2O_4} + \underset{\text{Harnstoff.}}{CO.N_2H_4}$$

Glycolsäure oder Oxyessigsäure, $C_2H_4O_3 = CH_2.OH.COOH$,

leitet sich vom Aethylenalkohol (Aethylenglycol, $CH_2.OH.CH_2.OH$) ab, und ist in geringer Menge im Safte der unreifen Weintrauben und in den Blättern des wilden Weines (Ampelopsis hederacea) enthalten.

Sie lässt sich durch langsame Oxydation des Aethylenalkohols mit Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur darstellen:

$$\underset{\substack{\text{Aethylen-}\\\text{alkohol}}}{C_2H_6O_2} + 2\,O = \underset{\substack{\text{Glycol-}\\\text{säure.}}}{C_2H_4O_3} + H_2O$$

Lävulose und Glycose werden in wässeriger Lösung durch Silberoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei 50—55° zu Glycolsäure, Oxalsäure und Kohlensäure oxydirt.

Es ist eine farblose, an der Luft zerfliessliche, krystallinische Masse, die sich in Wasser, Alkohol und Aether löst. Im flüssigen, syrupartigen Zustande hat sie sehr viel Aehnlichkeit mit Milchsäure. Durch weitere Oxydation geht sie in Oxalsäure über.

Milchsäuren, $C_3H_6O_3 = C_2H_4.OH.COOH$.

a. Gährungs-Milchsäure entsteht durch Oxydation aus Propylenalkohol durch Verlust von 2 Atomen H und Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff:

$$\underset{\substack{\text{Propylen-}\\\text{alkohol}}}{C_3H_8O_2} + 2\,O = \underset{\text{Milchsäure}}{C_3H_6O_3} + H_2O.$$

Verwandlung des Traubenzuckers und anderer Kohlenhydrate in Milchsäure (Milchsäuregährung).

Unter dem Einflusse gewisser Spaltpilze (Milchsäurebacterien), deren Keime in grosser Menge im Staube der Luft sich vorfinden, gehen verschiedene Kohlenhydrate, wie Traubenzucker, Rohrzucker, Maltose, Milchzucker, Stärkemehl, Gummi, bei Gegenwart von Eiweissstoffen (besonders faulen Käses) und einer Temperatur von 20—30°, am besten von 30—45° zuerst in Milchsäure, dann in Buttersäure über, ohne dass hierbei Alkohol auftritt. Bei dieser Milchsäuregährung wird ein Molecül Zucker in 2 Molecüle Milchsäure gespalten nach der Formel:

$$\underset{\text{Traubenzucker}}{C_6H_{12}O_6} = 2\,(\underset{\text{Milchsäure}}{C_3H_6O_3})$$

$$\underset{\text{Milchzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = 4\,(\underset{\text{Milchsäure}}{C_3H_6O_3}).$$

Ueberall, wo zuckerhaltige Flüssigkeiten von selbst in Milchsäuregährung übergehen, wird dieselbe dadurch veranlasst, dass die durch den Staub der Luft zugeführten Keime der Milchsäurebacterien in der Flüssigkeit zu Milchsäurehefezellen sich ausbilden,[1]) welche sodann die Gährung, d. h. die Spaltung des Zuckers in Milchsäure hervorrufen. Durch längere Einwirkung der Milchsäurebacterien wird schliesslich die Milchsäure in Buttersäure umgewandelt (S. 298), wodurch die gährende Flüssigkeit zuletzt einen unangenehmen, ranzigen Geschmack erhält. Auskalken der Gährgefässe tödtet die Milchsäurehefe.

Alle Speisen und Flüssigkeiten, welche Zucker, wenn auch nur in sehr geringer Menge enthalten, was bei den Gemüsen und allen aus dem Pflanzenreiche stammenden Nahrungsmitteln der Fall ist, werden im Sommer bei höherer Temperatur durch die Wirkung des Milchsäure-Spaltpilzes leicht sauer und gehen zuletzt in Fäulniss über. Milchsäure ist daher in vielen sauer gewordenen Substanzen enthalten, so in der sauern Milch, im Sauerkraut, in eingemachten Bohnen, sauern Gurken, und bedingt hauptsächlich den angenehmen sauern Geschmack derselben. Später, wenn das Sauerkraut zu alt wird, bekommt es den unangenehmen Beigeschmack der Buttersäure.

Das Sauerwerden der Milch im Sommer beruht ebenfalls auf diesen Vorgängen. Aus dem in der Milch vorhandenen Milchzucker bildet sich durch Gährung (Spaltpilze) Milchsäure, die das Gerinnen oder Dickwerden der Milch, d. h. die Ausscheidung von Käsestoff veranlasst. Durch Kochen der Milch und der Gemüse kann man das Sauerwerden derselben verzögern, weil dadurch die Milchsäurebacterien getödtet werden. In hermetisch verlötheten und verschlossenen Conservebüchsen hält sich gekochte Milch und Gemüse jahrelang unverändert, weil die Luft und damit die in ihr enthaltenen Bacterienkeime keinen Zutritt mehr haben.

Beim Weichen und Keimen der Gerste, beim Maischen, insbesondere aber beim langsamen Kühlen der Bierwürze bildet sich ebenfalls mehr oder weniger Milchsäure, sie ist daher in geringer Menge in jedem Bier enthalten. Die Würze findet während des Kühlens und der Gährung genug Gelegenheit, Milchsäurebacterien aus der Luft aufzunehmen. Bei je höherer Temperatur die Kühlung und Gährung derselben stattfindet, desto mehr Milchsäure wird gebildet.

In den Rübenzuckerfabriken ist die Milchsäuregährung eine Hauptveranlassung zur Verderbniss der Zuckerrübensäfte.

---

[1]) Die Milchsäurehefe gleicht der Bierhefe, besteht aber, unter dem Mikroskope betrachtet, nicht aus Kügelchen, sondern aus Stäbchen (Bacterien), welche über doppelt so lang als breit und in der Mitte leicht eingeschnürt sind.

Auch bei der Verdauung stärkemehlreicher oder zuckerreicher Nahrungsmittel wird ein Theil des Zuckers in Milchsäure übergeführt; sie ist deshalb auch im Magensafte, Darminhalte und im Blute enthalten.

Um Milchsäuregährung künstlich hervorzurufen und Milchsäure darzustellen, mischt man eine etwa 10procentige Lösung von Rohrzucker, Milchzucker oder Glycose mit reichlichen Mengen von Eiweissstoffen (saurer Milch, altem Käse) und gleichzeitig mit Kreidepulver, um die gebildete Säure zu sättigen, und überlässt ein solches Gemisch bei etwa 30° C. 8—14 Tage sich selber. Der gebildete milchsaure Kalk (Calciumlactat) wird dann in ein Zinksalz verwandelt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und reine Milchsäure abgeschieden.

Es ist eine farblose, geruchlose, syrupartige Flüssigkeit, die stark sauer schmeckt, sauer reagirt und in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Sie ist nicht flüchtig, kann daher aus Flüssigkeiten (Bier etc.) durch Destillation nicht unverändert abgeschieden werden. Setzt man frischer Milch wenig Milchsäure zu, so bewirkt sie sofort die Ausscheidung von Käsestoff oder das Gerinnen der Milch. Wenn daher die Gefässe, in welchen Milch aufbewahrt wird, nicht vollkommen rein gehalten werden und in Ritzen nur wenig saure Milch zurückbleibt, muss die Milch stets in kurzer Zeit sauer werden.

Durch Behandeln mit Oxydationsmitteln (chromsaurem Kali und Schwefelsäure) zerfällt die Milchsäure in Essigsäure und Ameisensäure.

Sie ist eine starke einbasische Säure und treibt Kohlensäure aus ihren Salzen aus. Der Wasserstoff der Carboxylgruppe kann leicht durch Metalle vertreten werden, wodurch die milchsauren Salze oder Lactate entstehen, welche in Wasser und Alkohol löslich sind. Das Eisenlactat (milchsaures Eisenoxydul) wird in der Medicin als blutverbesserndes Mittel (bei Bleichsucht) angewendet.

b. Fleischmilchsäure (Aethylenmilchsäure), isomer mit Gährungsmilchsäure, findet sich im freien Zustande im Fleischsafte, in der Galle und vielen Drüsensäften. Sie wird am besten aus Liebig'schem Fleischextrakt dargestellt und unterscheidet sich von der Gährungsmilchsäure dadurch, dass ihre Lösung den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ablenkt, dass sie bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln (Kaliumchromat und Schwefelsäure) nicht Ameisensäure und Essigsäure, sondern Malonsäure liefert, und dass ihre Salze etwas verschieden von denen der Gährungsmilchsäure sind.

2. Zweiwerthige, zweibasische Säuren, $C_nH_{2n} - 2\,O_4$.

a. Oxalsäure-Reihe.

Die hierher gehörigen Säuren enthalten zwei Carboxylgruppen, also auch 2 durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome und geben daher neu-

trale und saure Salze. Sie werden aus den zweiwerthigen Alkoholen durch vollständige Oxydation gebildet, wobei 4 Atome H austreten und dafür 2 Atome Sauerstoff aufgenommen werden. Ferner entstehen sie bei der Oxydation der Fette, der fetten Säuren, der Oelsäure und anderer kohlenstoffhaltiger organischer Verbindungen durch Salpetersäure.

Umgekehrt können die Säuren der Oxalsäure-Reihe wieder in fette Säuren, sowie in Säuren der Oel- und Milchsäure-Reihe übergeführt werden durch Schmelzen mit Kalihydrat. So verwandelt sich z. B. Bernsteinsäure unter Abspaltung von Kohlensäure in Propionsäure, die Oxalsäure in Ameisensäure:

$$\underset{\text{Bernstein-säure}}{C_4H_6O_4} - CO_2 = \underset{\text{Propion-säure}}{C_3H_6O_2}$$

$$\underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4} - CO_2 = \underset{\text{Ameisen-säure}}{CH_2O_2}$$

Zur Oxalsäure-Gruppe gehören:

Oxalsäure	$C_2H_2O_4$
Malonsäure	$C_3H_4O_4$
Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$
Brenzweinsäure	$C_5H_8O_4$
Korksäure	$C_8H_{14}O_4$ u. s. w.

Für uns haben besonderes Interesse die Oxalsäure und Bernsteinsäure.

Oxalsäure oder Kleesäure, $C_2H_2O_4$ oder COOH.COOH (Dicarboxyl), in welcher 2 Carboxylgruppen miteinander verbunden sind, ist die sauerstoffreichste organische Verbindung, welche im Pflanzenreiche erzeugt wird; sie enthält mehr Sauerstoff als alle anderen Pflanzensäuren und steht bezüglich ihrer Zusammensetzung der Kohlensäure am nächsten. Sie kann als eine Verbindung von Kohlensäure (CO_2), Kohlenoxyd (CO) und Wasser (H_2O) betrachtet werden.

Vorkommen. Oxalsäure ist nicht nur die einfachste, sondern auch die verbreitetste organische Säure; wohl in keiner Pflanze fehlt sie gänzlich. In einzelnen Pflanzen kommt sie in grosser Menge vor, wie im Sauerampfer (Rumex acetosa) und im Sauerklee (Oxalis acetosella), der sich häufig in Wäldern findet und wegen seines sauren Geschmacks allgemein bekannt ist. Die trocknen Blätter dieser Pflanze ent-

halten bis gegen 12 % Oxalsäure. Wegen ihres Vorkommens im Sauerklee hat diese Säure den Namen Kleesäure oder Oxalsäure erhalten. Sie findet sich im Safte dieser und anderer Pflanzen nicht im freien Zustande, sondern entweder als saures Kaliumsalz gelöst oder noch häufiger als Calciumsalz krystallisirt im Inhalt der Pflanzenzellen. Es gibt zwar einzelne Pflanzensäfte, in denen auch freie Oxalsäure enthalten ist, aber in den meisten Fällen geht sie sofort mit Kalium oder Calcium Verbindungen ein. Frische Runkelrübenblätter enthalten nach Alex. Müller 4 % Oxalsäure, wovon $^1/_3$ in gelöster Form zugegen ist;[1]) auch der Runkelrübensamen ist reich an freier und gebundener Oxalsäure (Scheibler).

Viel oxalsaurer Kalk ist in den Flechten, in manchen Moosen, in der Rhabarberwurzel, in den Cactusarten und anderen Pflanzen mit fleischigen Blättern, in der Rinde, den Wurzeln und Blättern der Bäume enthalten (vergl. Calciumoxalat).

Synthetische Darstellung. Oxalsäure ist eine organische Verbindung, die sich mit Leichtigkeit künstlich aus Kohlensäure (Kohlendioxyd) darstellen lässt.

Leitet man dieses Gas über erhitztes metallisches Natrium (bei 350° bis 360°), so bildet sich durch Reduction der Kohlensäure oxalsaures Natrium:

$$2\,CO_2 + 2\,Na = C_2O_4Na_2$$

Natriumoxalat.

Es gelingt auf diese Weise, das wichtige Nahrungsmittel der Pflanzen, die Kohlensäure, direkt in Oxalsäure überzuführen.

Oxalsäure bildet sich auch bei der Oxydation der meisten organischen Substanzen, namentlich der Kohlenhydrate, mit kochender Salpetersäure oder mit schmelzenden Aetzalkalien.

Fabrikmässige Bereitung. Schon im letzten Drittel des vorigen Jahrhunderts hat man Oxalsäure aus dem im Safte der Oxalis- und Rumexarten enthaltenen Sauerkleesalz (saurem Kaliumoxalat) abgeschieden, später wurde sie im Grossen durch Oxydation von Zucker oder Stärkemehl dargestellt, indem man 1 Thl. Zucker mit 8 Thln. Salpetersäure so

---

[1]) Wenn man bedenkt, welche grosse Mengen Runkelrübenblätter das Vieh häufig verzehrt, so lassen sich die bösartigen Zufälle von Abweichen und anderen Verdauungsbeschwerden nach dem Genusse dieses Futtermittels erklären, denn Oxalsäure ist für den thierischen Organismus Gift und erzeugt leicht Entzündung der Schleimhäute des Verdauungsapparates. Einmachen der Blätter unter Zusatz von Kreide dürfte diese Unannehmlichkeiten verhindern, weil dadurch die gelöste Oxalsäure in oxalsauren Kalk verwandelt wird, der in dem schwach sauren Magensafte nicht löslich ist.

lange kochte, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickelten. Die Flüssigkeit wurde dann soweit abgedampft, bis beim Erkalten Krystalle von Oxalsäure sich abschieden. Gegenwärtig bereitet man die Oxalsäure in chemischen Fabriken ausschliesslich durch Schmelzen von Sägemehl oder Sägespänen mit einem Gemenge von Kalium- und Natriumhydrat (zu gleichen Theilen), oder besser mit Kaliumhydrat allein in eisernen Pfannen bei 200—220°.

Das schmelzende Alkalihydrat wirkt oxydirend auf die Holzfaser (Cellulose) und verwandelt sie in Oxalsäure, die mit Kalium oder Natrium verbunden in dem braunen Rückstand der Schmelze enthalten ist. Nach dem Auslaugen mit Wasser wird die Flüssigkeit mit Kalkmilch gekocht, um die Oxalsäure als Calciumoxalat (oxalsaures Calcium) abzuscheiden; dieses wird dann mit Schwefelsäure zersetzt, wodurch man Gyps und eine wässerige Oxalsäurelösung erhält, welche bis zur Krystallisation eingedampft wird.[1])

100 Thle. Holz liefern ca. 80 Thle. Oxalsäure. Am besten eignet sich dazu weiches Holz, namentlich Fichten- und Kiefernholz.

Auf der Eigenschaft der Oxalsäure, Eisenoxyd mit Leichtigkeit zu lösen, beruht ihre Verwendung in Kattundruckereien, in Woll- und Seidenfärbereien als Aetzbeize; ferner wird sie zum Entfernen von Tinten- und Rost- (Eisenoxydhydrat-) Flecken aus Zeugen, dann zur Bereitung gewisser Phenolfarbstoffe (siehe Rosolsäure), endlich in der analytischen Chemie als Reagens auf Kalk benutzt.

Eigenschaften. Krystallisirte Oxalsäure, welche 2 Molecüle Wasser gebunden enthält ($C_2H_2O_4 + 2H_2O$), kommt ziemlich rein im Handel vor und lässt sich durch Umkrystallisiren sehr leicht vollkommen rein darstellen.[2]) Sie bildet farblose Nadeln oder säulenförmige Krystalle (monoklinische Prismen), schmeckt und reagirt stark sauer, wirkt sehr giftig (Gegenmittel fein geschlämmte Kreide). Sie löst sich in kaltem Wasser (9 Thln.) ziemlich leicht auf, leichter in kochendem, und ist auch in Alkohol löslich. Erhitzt man sie im Wasserbade auf 100°, so verliert sie ihr Krystallwasser und zerfällt zu einem weissen Pulver; wird sie in einer Proberöhre langsam und vorsichtig bis 156 oder 160° erhitzt, so verflüchtigt sie sich und sublimirt zum Theil unzersetzt; die Dämpfe reizen heftig zum Husten. Erhitzt man sie aber rasch und stark, so zerfällt sie ohne Schwärzung in Kohlensäure und Ameisensäure:

---

[1]) Die Kunheim'sche Fabrik in Berlin stellt auf diese Weise jährlich etwa 4000 Ctr. Oxalsäure und 600—800 Ctr. Kleesalz dar; die Fabrik von R. Köpp u. Comp. in Oestrich im Rheingau producirt jährlich 400 000—450 000 kg Oxalsäure.

[2]) Man übergiesse die gepulverte Säure in einem Kolben mit lauwarmem destillirtem Wasser, so dass noch ein grosser Theil der Säure ungelöst zurückbleibt. Die filtrirte Flüssigkeit stelle man dann zur Krystallisation hin. Die Krystalle lasse man auf einem Trichter abtropfen und trockne sie auf Filtrirpapier an der Luft.

$$\underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4} = \underset{\text{Ameisensäure}}{CH_2O_2} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2}\,^{1})$$

Ein Theil der Ameisensäure zerfällt dabei in Kohlenoxyd und Wasser:

$$\underset{\text{Ameisensäure}}{CH_2O_2} = \underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Wird Oxalsäure mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so entzieht diese der Oxalsäure die Elemente des Wassers, ohne welche sie nicht bestehen kann, und zerfällt in Kohlenoxyd und Kohlensäure:

$$\underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4} = \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Das Wasser wird von der Schwefelsäure aufgenommen. Auf diese Zersetzung der Oxalsäure gründet sich eine Methode der Darstellung des Kohlenoxydgases.

Durch kräftige Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, Chlorsäure, Uebermangansäure, Braunstein und Schwefelsäure etc. wird Oxalsäure beim Erwärmen in Kohlensäure und Wasser verwandelt:

$$\underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Kohlensäure}}{2\,CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Oxalsäure kann somit durch Oxydation vollständig verbrannt werden. Eine langsame Verbrennung derselben findet unter Schimmelbildung statt, wenn man eine schwache wässerige Oxalsäure-Lösung (0.5 g auf 1 l Wasser) mehrere Wochen an der Luft stehen lässt. Die Oxalsäure verschwindet unter diesen Umständen vollständig aus der Lösung.

Aus Goldlösungen (Goldchlorid) schlägt die Oxalsäure beim Kochen unter Kohlensäureentwicklung fein vertheiltes Gold als schwarzes Pulver nieder.

Oxalsaure Salze oder Oxalate. Oxalsäure ist die stärkste organische Säure, sie treibt Kohlensäure und viele andere Säuren aus ihren Verbindungen aus. Mit Metallen oder Metalloxyden (Basen) bildet sie neutrale oder saure Salze, je nachdem der Wasserstoff der beiden Carboxylgruppen ganz oder theilweise durch Metalle vertreten wird.

---

[1]) Nachdem man im Stande ist, aus Oxalsäure Ameisensäure und Kohlensäure zu erzeugen, dürfte die Pflanze fähig sein, aus Ameisensäure und Kohlensäure Oxalsäure zu bilden.

Alle oxalsauren Salze werden durch Glühen ohne Schwärzung, also ohne Abscheidung von Kohle zersetzt, indem die Oxalsäure in Kohlensäure und Kohlenoxyd zerfällt. Die Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle (die Kalium-, Calciumsalze etc.) verwandeln sich dabei in kohlensaure Salze.

Von sämmtlichen oxalsauren Salzen sind nur die Salze der Alkalimetalle in Wasser leicht löslich; die Oxalate der anderen Metalle sind in Wasser sehr wenig löslich oder unlöslich, dagegen alle löslich in Salzsäure oder Salpetersäure.

Für uns haben folgende oxalsaure Salze Interesse:

Saures oxalsaures Kali (Kaliumbioxalat), C_2O_4HK, das Kleesalz oder Sauerkleesalz des Handels, findet sich in vielen Pflanzensäften, namentlich in den Blättern und Stengeln des Sauerampfers und Sauerklee's, und bedingt den sauern Geschmack dieser Gewächse. Durch Eindampfen des Saftes kann das Salz krystallinisch abgeschieden werden.

Künstlich lässt es sich leicht durch Einwirkung von überschüssiger Oxalsäure auf Kaliumcarbonat darstellen.

Es ist farblos, bildet säulenförmige Krystalle, schmeckt und reagirt sauer, wirkt giftig, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich.

Man verwendet dieses Salz häufig statt Oxalsäure zum Entfernen von Tinten- und Rostflecken (Eisenoxydhydrat) aus weissen Zeugen.

Neutrales oxalsaures Ammoniak (Ammoniumoxalat), $C_2O_4(NH_4)_2$, ist im Peruguano enthalten, lässt sich leicht durch Neutralisiren der Oxalsäure mit kohlensaurem Ammoniak darstellen, und bildet lange nadelförmige Krystalle (rhombische Prismen), die sich in Wasser leicht lösen.

Man benutzt dieses Salz in der analytischen Chemie als Reagens auf Kalksalze, sowie zur quantitativen Bestimmung derselben.

Oxalsaurer Kalk (Calciumoxalat oder Kalkoxalat) $C_2O_4Ca + H_2O$. Der in den Pflanzen vorhandene Kalk ist sehr häufig an Oxalsäure gebunden; oxalsaurer Kalk kommt daher im Pflanzenreiche sehr allgemein verbreitet vor, es ist jenes Salz, welches innerhalb der Pflanzenzellen weitaus am häufigsten in Krystallen ausgeschieden ist. Man findet Krystalle von oxalsaurem Kalk besonders reichlich in den Flechten (die oft zur Hälfte daraus bestehen),[1]) in den Cactusarten, im Krapp, in der Rhabarberwurzel, in der Rinde (besonders im Baste), in Wurzeln und in den Blättern der meisten Bäume. Reich daran sind die Baumrinden, dann die Blätter der Buchen, der Rüben, des Rhabarbers u. s. w. In manchen

[1]) Flechten, die auf Kalksteinen vegetiren, hinterlassen bisweilen eine Kruste von oxalsaurem Kalk. Ein solcher Ueberzug, als Mineral Thierschit genannt, wurde auf einem Stück einer Marmorsäule vom Parthenon nachgewiesen.

Holzarten, z. B. im echten Ebenholz, im Blauholz führen die Holzparenchymzellen Krystalle von oxalsaurem Kalk, ebenso sind schöne Krystalle dieses Salzes häufig in zersetztem (faulem) Nadelholze abgesondert. Selbst die Pilze enthalten auf ihrer Aussenfläche oder in den Interstitien ihres Gewebes überaus häufig Krystalle von oxalsaurem Kalk.

In geringer Menge findet sich dieses Salz auch im Harn und nicht selten in Harnsedimenten, ferner bildet es den Hauptbestandtheil mancher Blasensteine (der sog. Maulbeersteine).

Krystalle von oxalsaurem Kalk lassen sich in Pflanzenzellen bei mikroskopischer Untersuchung von Pflanzenquerschnitten leicht an ihrer charakteristischen Form erkennen. Es sind entweder zierliche, glänzende, das Licht stark brechende Quadratoktaëder, die mit Briefcouverten viel Aehnlichkeit haben, oder vierseitige Prismen, welche an den Randkanten zugespitzt sind und sich nicht selten zu langen Nadeln vergrösserten, die bald einzeln, bald zu Bündeln oder sternförmigen Drusen vereinigt sind. Um Täuschungen und Verwechslungen mit anderen Krystallen auszuschliessen, muss man noch mit Essigsäure prüfen, worin Kalkoxalatkrystalle unlöslich sind, sich aber in Salzsäure oder Salpetersäure auflösen. Beim Glühen behalten sie ihre Form bei, werden aber in kohlensauren Kalk (Calciumcarbonat) verwandelt, der sich in Essigsäure wie in Mineralsäuren unter lebhafter Gas- (Kohlensäure-) Entwicklung auflöst.

Vermischt man die Lösung eines Kalksalzes mit Oxalsäure oder einem löslichen oxalsauren Salze (Ammoniumoxalat), so schlägt sich Kalkoxalat als weisses krystallinisches Pulver (in Quadratoktaëdern) nieder, das in Essigsäure nicht, wohl aber in Salzsäure oder Salpetersäure löslich ist. Durch schwaches Glühen verwandelt es sich in Calciumcarbonat, ohne sich zu schwärzen. Auf diesem Verhalten beruht die Erkennung und Unterscheidung der Oxalsäure von allen übrigen organischen Säuren.

Malonsäure, $C_3H_4O_4$ oder $CH_2<^{CO.OH}_{CO.OH}$

bildet sich neben anderen Produkten bei vorsichtiger Oxydation der Aepfelsäure durch saures Kaliumchromat. Grosse, meist blättrige Krystalle, die stark sauer schmecken und sich in Wasser und Weingeist leicht lösen. Zerfällt in höherer Temperatur in Essigsäure und Kohlensäure:

$$\underset{\text{Malonsäure}}{C_3H_4O_4} = \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} + \underset{\text{Kohlensäure.}}{CO_2}$$

Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4$ oder $C_2H_4{<}^{CO.OH}_{CO.OH'}$

bildet einen wesentlichen Bestandtheil des Bernsteins, und findet sich in geringer Menge in unreifen Trauben, im Frühlingssaft des Weinstocks, im Lattig, im Wermuth und in einigen Braunkohlen.

Diese Säure bildet sich bei der Oxydation der Fette, des Wachses und vieler anderer organischer Verbindungen mittelst Salpetersäure; dann bei der Gährung des äpfelsauren Kalks mit faulem Käse, beim Faulen asparaginhaltiger Pflanzensäfte, endlich in geringer Menge auch bei der geistigen Gährung (Alkoholgährung) des Zuckers, und findet sich deshalb in geringer Quantität auch im Wein und Bier.

Im Mittel geben 100 Thle. Zucker neben Alkohol und Kohlensäure 0.5—7.0 % Bernsteinsäure.

Früher wurde sie durch trockene Destillation des Bernsteins dargestellt; alle Bernsteinsäure, welche jetzt im Handel vorkommt, wird durch Gährung des äpfelsauren Kalks mit Wasser und faulem Käse bei 30—40° erhalten. Durch den bei der Gährung sich entwickelnden Wasserstoff wird der Aepfelsäure 1 Atom Sauerstoff entzogen; in Folge dieser Reduktion hat sich nach einigen Tagen bernsteinsaurer Kalk gebildet, der durch Schwefelsäure zersetzt wird.

Man kann der Aepfelsäure ($C_4H_6O_5$) auch durch Erhitzen mit Jodwasserstoff 1 Atom Sauerstoff entziehen und in Bernsteinsäure verwandeln:

$$\underset{\text{Aepfelsäure}}{C_4H_6O_5} + \underset{\text{Jodwasserstoff}}{2\,HJ} = \underset{\text{Bernsteinsäure.}}{C_4H_6O_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Jod}}{2\,J}$$

Nicht nur aus Aepfelsäure, sondern auch aus Weinsteinsäure bildet sich durch Reduktion mittelst Jodwasserstoff Bernsteinsäure:

$$\underset{\text{Weinsteinsäure}}{C_4H_6O_6} + 4\,HJ = \underset{\text{Bernsteinsäure.}}{C_4H_6O_4} + 2\,H_2O + 4\,J$$

Die Bernsteinsäure bildet weisse, glänzende Nadeln (rhombische Prismen), ist geruchlos, löst sich schwierig in kaltem, aber leicht in kochendem Wasser, und ist in Aether fast unlöslich. Sie schmilzt bei 180° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen in Wasser und Bernsteinsäure-Anhydrid, $C_4H_4O_3$.

In Verbindung mit Metallen bildet sie theils neutrale, theils saure Salze (Succinate). Die bernsteinsauren Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, das Calciumsalz ist schwer löslich, das Eisenoxydsalz ganz unlöslich; letzteres bildet einen röthlich-braunen Niederschlag, wenn man ein neutrales Eisenoxydsalz durch bernsteinsaures Ammoniak zersetzt. Man

benutzt dieses Verhalten in der analytischen Chemie zur Trennung von Eisen und Mangan, da das bernsteinsaure Manganoxydul in Wasser löslich ist.

Beim Glühen werden die bernsteinsauren Salze zersetzt, wobei die Alkali- und Erdalkalisalze in kohlensaure Salze übergehen.

Brenzweinsäure, $C_5H_8O_4$,

bildet sich u. A. bei der trockenen Destillation der Weinsäure und des Weinsteins. Sie bildet kleine, farblose Säulen, die bei 112° schmelzen und in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Ihre Salze (neutralen und sauren) sind fast sämmtlich in Wasser löslich.

Korksäure (*Suberinsäure*), $C_8H_{14}O_4$,

entsteht bei der Oxydation des Korkes, wenn derselbe längere Zeit mit Salpetersäure gekocht wird (S. 193), bildet sich aber auch neben anderen Säuren bei der Oxydation der Fettsäuren, der Oelsäure, des Wachses u. s. w. Weisse Nadeln oder Tafeln, die bei 140° C. schmelzen, in kaltem Wasser schwer, in kochendem Wasser, ebenso in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Wasserstoffärmere (ungesättigte) zweiwerthige und zweibasische Säuren.

An die Oxalsäurereihe schliessen sich wasserstoffärmere Säuren an, die zu den Säuren der Oxalsäurereihe in derselben Beziehung stehen, wie die Säuren der Oelsäurereihe zu den Fettsäuren. Von den Gliedern dieser Gruppe hat für uns nur die Fumarsäure als Pflanzensäure Bedeutung.

Fumarsäure, $C_4H_4O_4$ oder $C_2H_2{<}^{CO.OH}_{CO.OH}$

findet sich im freien Zustande in ziemlich vielen Pflanzen, wie in Fumaria officinalis (Erdrauchkraut), Corydalis bulbosa, Glaucium luteum, im isländischen Moos, in vielen anderen Flechten (daher auch Flechtensäure genannt) und in mehreren Pilzen, insbesondere in den Champignons.

Künstlich erhält man sie am leichtesten aus Aepfelsäure, welche beim Erhitzen auf 150° fast vollständig in Fumarsäure und Wasser zerfällt:

$$\underset{\text{Aepfelsäure}}{C_4H_6O_5} = \underset{\text{Fumarsäure.}}{C_4H_4O_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Sie erscheint in kleinen farblosen Prismen, ist in kaltem Wasser schwer, in kochendem leichter, in Alkohol und Aether leicht löslich und schmeckt stark sauer. Durch Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff (bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser) geht die Fumarsäure in Bernsteinsäure über:

$$\underset{\text{Fumarsäure}}{C_4H_4O_4} + 2H = \underset{\text{Bernstein-säure.}}{C_4H_6O_4}$$

Wird Fumarsäure auf 200° erhitzt, so verwandelt sie sich in eine Säure, die gleiche Zusammensetzung, aber andere Eigenschaften hat, wie die Fumarsäure, also mit dieser isomer ist und den Namen

Maleïnsäure erhalten hat. Diese geht bei längerem Erhitzen auf 130° oder durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wieder in Fumarsäure über.

III. Dreiwerthige (trihydrische) Säuren.

(Abkömmlinge der dreiwerthigen Alkohole.)

1. Dreiwerthige, einbasische Säuren, $C_nH_{2n}O_4$.

Wie durch Oxydation des Aethylalkohols Essigsäure gebildet wird, entsteht aus dem dreiwerthigen Alkohol Glycerin (S. 138) durch mässige Oxydation mittelst Salpetersäure die dreiwerthige, einbasische

Glycerinsäure, $C_3H_6O_4 = CH_2(OH).CH(OH)CO.OH$. Sie bildet eine schwach gelblich gefärbte syrupartige Flüssigkeit, die stark sauer schmeckt und in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Beim Kochen mit Kalilauge bildet sich Oxalsäure und Milchsäure, beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt sie in Essigsäure und Ameisensäure.

2. Dreiwerthige, zweibasische Säuren, $C_nH_{2n} - 2O_5$.

Die dieser Säure-Reihe entsprechenden Alkohole sind nicht bekannt; die Säuren stehen aber in naher Beziehung zu den Säuren der Oxalsäure-Gruppe (S. 318) und können als Oxysäuren derselben betrachtet werden, aus welchen sie durch Vertretung von 1 Atom H durch eine Hydroxylgruppe entstehen.

Von diesen Säuren hat für uns nur die Aepfelsäure wegen ihrer grossen Verbreitung im Pflanzenreiche praktische Bedeutung.

Aepfelsäure oder Vogelbeersäure *(Oxybernsteinsäure)*,

$$C_4H_6O_5 = C_2H_3(OH)\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$$

eine sehr allgemein verbreitete Pflanzensäure, die sich neben Weinsäure und Citronensäure im freien Zustande oder an Kalium oder Calcium gebunden im Safte der meisten sauren Früchte: in Schlehen, Kirschen, Pflaumen, Ananas, Heidelbeeren, Stachelbeeren, Johannisbeeren, Erdbeeren, unreifen Weintrauben und in Weinen, besonders in solchen von schlechten Jahrgängen oft in beträchtlicher Menge findet, aber auch im Tabak, in den Kartoffelknollen und vielen anderen Pflanzen vorkommt. Besonders

reich daran sind die unreifen Aepfel und unreifen Vogelbeeren (Sorbus aucuparia), die ihren sauern Geschmack der Aepfelsäure verdanken.

Man gewinnt sie entweder aus dem Safte saurer Aepfel oder aus dem Safte der unreifen Vogelbeeren.

Aus dem aufgekochten und filtrirten Safte wird durch Kochen mit Kalkmilch äpfelsaurer Kalk abgeschieden, den man in heisser verdünnter Salpetersäure auflöst. Beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt saurer äpfelsaurer Kalk heraus, welchen man mit essigsaurem Blei in äpfelsaures Blei verwandelt, dieses durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat verdunstet.

Künstlich kann Aepfelsäure auf verschiedene Weise erhalten werden:

a. aus Asparagin durch Einwirkung von salpetriger Säure:

$$2\,(C_4H_8N_2O_3) + 3\,NO_2 = 2\,C_4H_6O_5 + 2\,H_2O + 7\,N$$

Asparagin — salpetrige Säure — Aepfelsäure — Wasser — Stickstoffgas

b. aus Brombernsteinsäure durch Kochen mit Silberoxyd:

$$C_4H_5BrO_4 + AgOH = C_4H_6O_5 + AgBr$$

Brombernsteinsäure — Silberhydroxyd — Aepfelsäure — Bromsilber

c. Weinsäure geht in Aepfelsäure über, wenn sie 1 Atom Sauerstoff verliert. Diese Reduktion lässt sich durch Erhitzen der Weinsäure mit Jodwasserstoff vornehmen:

$$C_4H_6O_6 + 2\,HJ = C_4H_6O_5 + H_2O + 2\,J$$

Weinsäure — Jodwasserstoff. — Aepfelsäure — Wasser — Jod

Die Aepfelsäure ist schwer krystallisirbar, bildet eine körnige oder nadelförmige krystallinische Masse, zerfliesst an der Luft leicht, schmeckt stark sauer, und ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Ihre wässerige Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab.

Beim Erhitzen über 160° zerfällt sie in Wasser und in die 2 isomeren Säuren: Fumarsäure und Maleïnsäure (s. oben).

Die Aepfelsäure steht auch in naher Beziehung zur Bernsteinsäure, sie enthält nur 1 Atom Sauerstoff mehr und geht in Bernsteinsäure über, wenn ihr durch Behandeln mit Jodwasserstoff 1 Atom Sauerstoff entzogen wird (s. Bernsteinsäure). Dieselbe Reduktion lässt sich durch Gährung mit faulem Käse vornehmen, worauf die oben erwähnte Bereitung der Bernsteinsäure aus äpfelsaurem Kalk sich gründet.

Wird Aepfelsäure, Weinsäure oder Citronensäure mit Salpetersäure gekocht, so verwandeln sie sich durch Oxydation in Oxalsäure. Durch Kalihydrat werden sie in Oxalsäure und Essigsäure umgewandelt unter Freiwerden von Wasserstoffgas:

$$C_4H_6O_5 + H_2O = C_2H_2O_4 + C_2H_4O_2 + 2\,H$$

Aepfelsäure — Oxalsäure — Essigsäure — Wasserstoff.

Aepfelsaure Salze (Malate). Da in allen organischen Säuren nur der Wasserstoff der Carboxylgruppen durch Metalle vertreten werden kann, die zweibasische Aepfelsäure aber in den Carboxylgruppen 2 durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome enthält, so bildet sie entweder neutrale Salze ($C_4H_4O_5M_2$) oder saure Salze ($C_4H_5O_5M$), Fast alle äpfelsauren Salze sind in Wasser leicht löslich.

Saurer äpfelsaurer Kalk, $(C_4H_5O_5)_2Ca + 8H_2O$, findet sich in vielen Pflanzensäften, in den Blättern der Esche, im Tabak u. a. Dieses Salz ist im Wasser schwer löslich und schmeckt angenehm sauer.

3. Dreiwerthige, dreibasische Säuren.

Aconitsäure $C_6H_6O_6 = C_3H_3\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\\CO.OH\end{cases}$. Sie findet sich an Calcium gebunden in mehreren Pflanzen, wie im Eisenhut (Aconitum Napellus), in Equisetum fluviatile, in Delphinium consolida.

Diese Säure bildet sich aus der Citronensäure durch Erhitzen unter Abgabe von 1 Mol. Wasser:

$$\underset{\text{Citronensäure}}{C_6H_8O_7} - H_2O = \underset{\text{Aconitsäure.}}{C_6H_6O_6}$$

Farblose Blättchen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Als dreibasische Säure bildet sie 3 Reihen von Salzen: neutrale Salze, saure Salze erster und zweiter Ordnung.

Zu den dreibasischen Säuren gehören auch folgende Pflanzensäuren, deren Constitution noch nicht sicher bekannt ist:

Chelidonsäure $C_7H_4O_6$, die neben Aepfelsäure als Kalksalz in Chelidonium majus vorkommt. Sie bildet farblose in Wasser und Weingeist leicht lösliche Nadeln.

Mekonsäure $C_7H_4O_7$ findet sich im Milchsaft des Mohns (Papaver somniferum) und bildet einen Bestandtheil des daraus bereiteten Opiums, in welchem sie an Morphin gebunden ist. Sie krystallisirt mit $3H_2O$ in weissen Blättchen, die in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

IV. Vierwerthige Säuren.

(Abkömmlinge der vierwerthigen Alkohole.)

1. Vierwerthige, einbasische Säuren.

Es ist bis jetzt nur ein einziger vierwerthiger Alkohol bekannt, der Erythrit (S. 144), aus welchem durch Oxydation mittelst Platinmohr eine vierwerthige einbasische Säure, die Erythritsäure $C_4H_8O_5 = C_3H_4(OH)_3CO.OH$, entsteht.

Von den übrigen vierwerthigen Säuren kennt man bis jetzt die entsprechenden Alkohole noch nicht.

2. Vierwerthige, zweibasische Säuren.

Zu dieser Gruppe gehört die im Pflanzenreiche allgemein verbreitete

Weinsäure, Weinsteinsäure *oder Rechtsweinsäure,*

$$C_4H_6O_6 = C_2H_2(OH)_2{<}^{COOH}_{COOH}.$$

Diese Säure steht der Oxalsäure bezüglich der Verbreitung wenig nach und findet sich in vielen Pflanzensäften theils frei, theils an Calcium oder Kalium gebunden als neutrales oder saures Salz. In grösserer Menge kommt sie als saures weinsaures Kalium (Weinstein) und als freie Weinsäure im Traubensafte, dann in den Reben und Blättern des Weinstocks vor und ertheilt denselben den bekannten sauren Geschmack. Die unreifen Trauben enthalten mehr freie Weinsäure als die reifen. Stets findet sich aber im Traubensaft neben Weinstein und Weinsäure noch mehr oder weniger Aepfelsäure, die mit in den Wein übergeht.

Als Begleiter anderer Pflanzensäuren tritt Weinsäure wohl in allen sauren Früchten, namentlich in den Tamarinden, in den Gurken, in den Maulbeeren, Vogelbeeren, Ananas etc. auf; in geringer Menge kommt sie selbst in Kartoffeln, im Safte der Wurzeln, Rinden, Hölzer und Blätter der Bäume vor.

Weinsäure wird im Traubensafte in Form von saurem weinsaurem Kalium (Weinstein) in so grosser Menge producirt, dass sie aus diesem Salze fabrikmässig dargestellt wird. Während der Gährung des Mostes und jungen Weines wird ein Theil des gelösten Weinsteins durch den gebildeten Alkohol unlöslich und setzt sich an der inneren Seite der Fässer als feste Kruste ab.

Behufs Gewinnung der Weinsäure löst man diesen rohen Weinstein in kochendem Wasser, setzt gepulverte Kreide hinzu und erhitzt längere Zeit. Es bildet sich unter Entwickelung von Kohlensäure unlöslicher weinsaurer Kalk, der sich abscheidet und lösliches neutrales weinsaures Kalium:

$$2\,C_4H_5KO_6 + CaCO_3 = C_4H_4CaO_6 + C_4H_4K_2O_6 + H_2O + CO_2$$

Weinstein — Kreide — weins. Calcium — neutr. weins. Kalium

Zu der Lösung des neutralen weinsauren Kaliums setzt man Calciumchlor ($CaCl_2$), wodurch sich abermals unlöslicher weinsaurer Kalk abscheidet, während Chlorkalium gelöst bleibt. Der weinsaure Kalk wird schliesslich durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, der gebildete Gyps abfiltrirt und die in Lösung befindliche Weinsäure bei niedriger Temperatur bis zur Krysallisation abgedampft.

Ein weiteres Rohmaterial zur Fabrikation der Weinsäure ist die Weinhefe, welche reich an Weinsäure und weinsaurem Kalk ist.

Die Weinsäure bildet grosse farblose Krystalle (monoklinische Prismen),

schmeckt stark und angenehm sauer und ist in Wasser und Weingeist leicht löslich. Ihre wässerige Lösung zersetzt sich an der Luft allmählich unter Schimmelbildung. Sie schmilzt bei 135°; bei längerem Erhitzen auf 180° verliert sie Wasser, es entstehen verschiedene Anhydride (Diweinsäure, Tartrelsäure und Weinsäure-Anhydrid), welche durch Kochen mit Wasser wieder in Weinsäure übergehen. Bei noch stärkerem Erhitzen zerfällt sie unter Abgabe von Kohlensäure und Wasser in Brenztraubensäure und Brenzweinsäure, bis sie endlich in noch höherer Hitze verkohlt, wobei sie einen höchst charakteristischen Geruch nach verbranntem Zucker verbreitet.

Beim Schmelzen mit Aetzkali (Kalihydrat) spaltet sie sich in Essigsäure und Oxalsäure:

$$\underset{\text{Weinsäure}}{C_4H_6O_6} = \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} + \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4}$$

Durch starke Oxydationsmittel zerfällt sie in Kohlensäure und Ameisensäure.

Die Weinsäure ist mit der Aepfelsäure nahe verwandt, sie enthält nur 1 Atom Sauerstoff mehr als die Aepfelsäure und diese wieder 1 Atom mehr als die Bernsteinsäure. Die nahe Verwandtschaft dieser Säuren ergibt sich aus der Zusammenstellung ihrer Formeln:

Weinsäure . . .	$C_4H_6O_6$
Aepfelsäure . . .	$C_4H_6O_5$
Bernsteinsäure . .	$C_4H_6O_4$

Erhitzt man Weinsäure mehrere Stunden lang mit Jodwasserstoffsäure, so verwandelt sie sich durch Reduktion zuerst in Aepfelsäure und dann in Bernsteinsäure (S. 325). Uebergänge von Weinsäure in Aepfelsäure scheinen auch in Pflanzen vorzukommen, z. B. in den Vogelbeeren.

Weinsäure findet in Färbereien und Druckereien als Aetzbeize vielfache Anwendung; ferner wird sie zur Fabrikation von künstlichen Weinen,[1]) in der Pharmazie zu Brausepulvern, Limonade etc. benutzt. Ihr Verbrauch nimmt mehr und mehr zu.

Isomere Modificationen der Weinsäure.

Man unterscheidet 4 isomere Weinsäuren: Die wässerige Lösung der gewöhnlichen Weinsäure lenkt das polarisirte Licht nach rechts ab und wird deshalb Rechtsweinsäure genannt. Manche Trauben, besonders ungarische und italienische, scheiden bei der Gährung des Mostes Weinstein

[1]) Manche künstliche Weine werden nach folgendem Recepte hergestellt:
1 Hektoliter Wasser,
8 Liter Spiritus,
300 Grm. Weinsäure,
1 Pfd. Glycerin,
$1\frac{1}{2}$ Pfd. Kochsalz,
$\frac{1}{5}$—$\frac{1}{7}$ schwache Naturweine.

aus, der sehr häufig neben Weinsäure kleine Mengen von Traubensäure enthält, deren Lösung ohne Wirkung auf den polarisirten Lichtstrahl ist, aber dieselbe Zusammensetzung hat, wie die Rechtsweinsäure. Aus der Traubensäure kann eine dritte isomere Modification der Weinsäure dargestellt werden, die sog. Linksweinsäure (Antiweinsäure), welche den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenkt. Durch Vermischen einer Lösung von Rechts- und Linksweinsäure entsteht die optisch unwirksame (inaktive) Traubensäure, welche demnach aus einer Verbindung dieser beiden Säuren besteht. Als vierte isomere Modification der Weinsäure kennt man noch eine inaktive Weinsäure, die ohne Wirkung auf den polarisirten Lichtstrahl ist und neben gewöhnlicher Traubensäure aus Weinsäure entsteht, wenn diese mehrere Tage lang mit Wasser oder mit verdünnter Schwefelsäure gekocht wird. Sie ist in Wasser viel leichter löslich als die Traubensäure, kann aber nicht wie diese in Links- und Rechtsweinsäure gespalten werden.

Weinsaure Salze oder Tartrate. Die Weinsäure enthält in ihren beiden Carboxylgruppen 2 durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome, sie ist daher eine zweibasische Säure, die neutrale und saure Salze bilden kann, zugleich aber grosse Neigung hat, Doppelsalze zu erzeugen, in welchen die beiden Wasserstoffatome durch 2 verschiedene Metalle ersetzt sind. Sämmtliche weinsaure Salze verkohlen beim Erhitzen und verbreiten den charakteristischen Geruch nach verbranntem Zucker, wie die freie Weinsäure. Leicht löslich in Wasser sind nur die neutralen Salze der Alkalien.

Die wichtigsten weinsauren Salze sind:

Neutrales weinsaures Kalium oder Kaliumtartrat,

$C_4H_4O_6K_2 + H_2O$ oder $C_2H_2(OH)_2{<}^{CO.OK}_{CO.OK}$, erhält man durch Neutralisation von Weinstein (saurem weinsaurem Kalium) mit kohlensaurem Kalium. Es schmeckt milde salzig, etwas bitterlich und löst sich in Wasser leicht auf.

Setzt man einem Weine, der freie Weinsäure enthält, neutrales Kaliumtartrat zu, so entsteht Kaliumbitartrat (saures weinsaures Kalium), das weniger sauer schmeckt als Weinsäure und sich später bei der Vermehrung des Alkoholgehalts aus dem Weine ausscheidet. Man verwendet daher das neutrale Salz zum Entsäuern solcher Weine, die zu viel freie Weinsäure enthalten, was in schlechten (kalten) Jahren oft der Fall ist.

Saures weinsaures Kalium, Kaliumbitartrat oder Weinstein, $C_4H_5KO_6$ oder $C_2H_2(OH)_2{<}^{CO.OK}_{CO.OH}$, ist ein Bestandtheil vieler sauern Pflanzensäfte, und findet sich besonders reichlich in den Weinblättern und im Traubensafte neben wenig weinsaurem Kalk und freier Weinsäure. Durch den bei der Gährung des Mostes entstehenden Alkohol verringert sich die Löslichkeit des Weinsteins. es scheidet sich daher

während oder kurz nach der Hauptgährung und beim Lagern der Weine ein Theil des ursprünglich im Moste vorhandenen Weinsteins (gleichzeitig mit Hefe und etwas weinsaurem Kalk) in Form einer steinartigen Kruste an der inneren Wand der Fässer ab, die nicht selten eine Dicke von mehreren Centimetern erreicht und entweder roth oder schmutzig gelb gefärbt ist, je nachdem sie von Roth- oder Weisswein stammt. Wenn sich eine hinreichende Menge davon angesammelt hat, werden die Fässer auseinander genommen und die Krusten losgeschlagen. Sie kommen unter dem Namen roher Weinstein in den Handel. Die südlichen Moste setzen im Allgemeinen mehr Weinstein ab, als die nördlichen. Trotz dieser Ausscheidung bei der Gährung bleibt in den Weinen noch so viel Weinstein gelöst, dass sie damit nahezu gesättigt sind. Diesem gelösten Weinstein, dann geringen Mengen freier Weinsäure, Aepfelsäure und Essigsäure verdanken die Weine ihren säuerlichen Geschmack.

Der rohe Weinstein enthält durchschnittlich 80 % Weinstein und etwa 20 % weinsauren Kalk, Hefe und Farbstoffe. Der meiste kommt vom Rhein, aus Spanien, Frankreich, Italien und Griechenland in den Handel.

Aus dem rohen Weinstein erhält man reinen Weinstein durch Auflösen in siedendem Wasser, Klären mit Thon und Knochenkohle und Krystallisiren.

Dieser gereinigte Weinstein bildet kleine, weisse, harte Krystalle (monoklinische Säulen), schmeckt und reagirt sauer, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem ziemlich leicht löslich. 1 Pfund Weinstein bedarf zu seiner Auflösung bei gewöhnlicher Temperatur 240 Pfund oder 120 Liter Wasser, in der Siedehitze dagegen nur 14 Pfund oder 7 Liter Wasser. In Alkohol ist er nahezu unlöslich.

Durch Glühen in einem verschlossenen Tiegel verwandelt sich Weinstein unter Verbreitung eines Geruches nach verbranntem Zucker in ein Gemenge von kohlensaurem Kalium mit fein vertheilter Kohle. Man benutzt diese Mischung in chemischen Fabriken zur Darstellung des Metalls Kalium und zur Bereitung von reinem kohlensaurem Kalium.

Künstlich bildet sich Weinstein, wenn man zur Lösung eines Kalisalzes überschüssige Weinsäure oder zur Auflösung von freier Weinsäure wenig Kalilösung setzt. Wegen seiner geringen Löslickkeit scheidet sich in diesen Fällen der gebildete Weinstein in Form eines weissen krystallinischen Niederschlags ab. Man benutzt dieses Verhalten in der analytischen Chemie als Erkennungsmittel sowohl für Weinsäure, als auch für Kalisalze.

Weinstein findet in der Medicin, in der Färberei, dann zur Bereitung der Weinsäure ausgedehnte Verwendung.

Weinsaures Calcium oder weinsaurer Kalk (Calciumtartrat), $C_4H_4CaO_6 + 4H_2O$, ist in geringer Menge neben Weinstein im Traubensafte und in anderen Pflanzensäften enthalten.

Setzt man zu einer Weinsäurelösung Kalkwasser oder zur Lösung eines neutralen weinsauren Salzes Calciumchlorid, so entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag von weinsaurem Kalk.[1])

In Wasser ist dieses Salz fast unlöslich, aber leicht löslich in Säuren, in Salmiak und in kalter, nicht zu verdünnter Kali- oder Natronlauge. Wird die alkalische Lösung gekocht, so scheidet sich der gelöste weinsaure Kalk wieder in Gestalt einer Gallerte aus — eine Reaction, die zur Unterscheidung der Weinsäure von anderen organischen Säuren dient.

Als Beispiele von weinsauren Doppelsalzen erwähnen wir 2 Verbindungen, die in der Medicin verwendet werden:

Weinsaures Kalium-Natrium (Kaliumnatriumtartrat) $C_4H_4KNaO_6$ oder $C_2H_2(OH)_2{<}^{CO.OK}_{CO.ONa}$, das auch Seignettsalz genannt wird. Man erhält es durch Sättigen von Weinsteinlösung mit kohlensaurem Natrium. Es krystallisirt in wasserhellen, grossen rhombischen Säulen mit hemiëdrischen Flächen, hat einen bitterlich-salzigen Geschmack und ist in Wasser sehr leicht löslich.

Weinsaures Antimon-Kalium oder Brechweinstein (Tartarus emeticus) $C_4H_4(SbO)KO_6 + H_2O$ oder $C_2H_2(OH)_2{<}^{CO.OK}_{CO.OSbO}$ wird durch Kochen einer Weinsteinlösung mit Antimonoxyd erhalten. Es krystallisirt in rhombischen Pyramiden und ist in heissem Wasser leichter löslich als in kaltem. Die Lösung schmeckt ekelhaft metallisch und wirkt schon in geringer Menge brechenerregend. In grösseren Gaben ist Brechweinstein ein starkes Gift.

3. Vierwerthige, dreibasische Säure.

Citronensäure, $C_6H_8O_7 = C_3H_4(OH)\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$,

findet sich in erheblicher Menge im freien Zustande im Citronensaft (6—9 %), in Begleitung von Aepfelsäure und Weinsäure in Johannisbeeren, Preisselbeeren, Heidelbeeren, Vogelbeeren, Stachelbeeren, Kirschen und anderen säuerlich-süssen Früchten. An Kalium oder Calcium gebunden kommt Citronensäure auch in Blättern, Wurzeln, Knollen, Zwiebeln

---

[1]) Kalkwasser, eine Lösung von Calciumhydroxyd $Ca(HO)_2$ in Wasser, kann auch zur Säurebestimmung im Wein und Most verwendet werden. 1 ccm Kalkwasser entspricht
bei 13° C. 0.00340 g Weinsäure
„ 19° C. 0.00332 g „
„ 23° C. 0.00329 g „ (vergl. S. 275).

und Früchten vieler anderer Pflanzen vor, wie im Runkelrübensafte, in der Rinde der Aepfelbäume und Rosskastanien, in der Krappwurzel u. s. w.

Es ist noch nicht gelungen, dieselbe künstlich darzustellen.[1]) Da sie aber in der Kattundruckerei und Färberei zur Erhöhung der Farben und als Aetzbeize in grosser Menge verbraucht wird und auch in der Medicin zu Saturationen, zu Limonaden u. s. w. Anwendung findet, so wird sie im Grossen fabrikmässig aus dem Citronensaft abgeschieden, der zu diesem Zwecke in Sicilien und den übrigen italienischen Staaten durch Auspressen beschädigter oder fauler Citronen gewonnen wird.

Nach dem Abscheiden des Eiweisses durch Aufkochen und Filtriren wird der Saft mit gepulverter Kreide versetzt, wodurch unter Kohlensäureentwickelung citronsaurer Kalk $(C_6H_5O)_7\,Ca_3 + 4\,H_2O$ sich ausscheidet. Dieser wird mit unverdünnter Schwefelsäure zersetzt, der gebildete Gyps abfiltrirt und die wässerige Lösung der Citronensäure zur Krystallisation abgedampft.

Sehr häufig bereitet man in Italien gleich an Ort und Stelle aus dem Citronensaft den citronensauren Kalk und liefert dieses Produkt an chemische Fabriken, die daraus durch Zersetzen mit Schwefelsäure die Citronensäue abscheiden.

In Gegenden, wo Johannisbeeren oder Preisselbeeren in grosser Menge vorkommen, lassen sich auch diese zur Darstellung von Citronensäure verwenden. Gleichzeitig kann aus dem in den Beeren sich findenden Zucker durch Gährung des Saftes Alkohol gewonnen werden. Die Preisselbeeren enthalten neben 0.25—0.33 % Aepfelsäure 1.25—1.33 % Citronensäure.[2])

Die Citronensäure krystallisirt mit 1 Molecül Wasser in grossen wasserhellen rhombischen Prismen, besitzt einen angenehm sauern Geschmack und löst sich in Wasser und Weingeist leicht auf. Die wässerige Lösung zersetzt sich leicht unter Schimmelbildung und enthält dann Essigsäure. Beim Erhitzen auf 100° schmilzt die Citronensäure in ihrem Krystallwasser, bis auf 175° erhitzt, verwandelt sie sich unter Abgabe von H_2O in die dreibasische Aconitsäure, $C_6H_6O_6$ (S. 329). Durch oxydirende Substanzen (beim Kochen mit Salpetersäure oder durch Schmelzen mit Kalihydrat) zersetzt sie sich in Oxalsäure und Essigsäure:

$$\underset{\text{Citronensäure}}{C_6H_8O_7} + H_2O = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4} + 2\,\underset{\text{Essigsäure.}}{(C_2H_4O_2)}$$

---

[1]) Kürzlich ist es E. Grimaux und B. Adam gelungen, aus Glycerin Citronensäure durch Synthese künstlich darzustellen. Bald darauf haben G. Andreoni und Kekulé aus Aepfelsäure künstliche Citronensäure erhalten. (Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., 13. Bd., S. 1394 u. 1686.)

[2]) 1000 kg Citronen liefern ca. 55—60 kg, 1000 kg Johannisbeeren 7.5—10 kg krystallisirte Citronensäure.

Ueber die vielseitige Verwendung der Preisselbeeren zur Darstellung von Eingesottenem, zur Bereitung von Wein, Limonaden, Gelée, Gefrornem etc. vergl. „Polytechn. Notizblatt„ 1880, S. 347.

Citronensaure Salze oder Citrate. Als dreibasische Säure bildet die Citronensäure drei Reihen von Salzen, welche man als primäre, secundäre und tertiäre bezeichnet, je nachdem ein, zwei oder sämmtliche drei Wasserstoffatome der 3 Carboxylgruppen durch Metalle vertreten sind. Die allgemeinen Formeln für diese Salze sind, wenn M ein einwerthiges Metall bedeutet: $C_6H_7MO_7$, $C_6H_6M_2O_7$, $C_6H_5M_3O_7$. Die der letzteren Formel entsprechenden Salze müssen als neutrale, die beiden andern als saure Salze angesehen werden.

Die citronensauren Salze der Alkalimetalle sind in Wasser leicht löslich; das tertiäre Calciumsalz $(C_6H_5O_7)_2Ca_3 + 4H_2O$ ist in kaltem Wasser schwer löslich, in kochendem aber unlöslich. Setzt man daher zur Lösung von Citronensäure oder eines citronensauren Salzes Kalkwasser oder ein gelöstes Kalksalz, so bleibt die Flüssigkeit in der Kälte klar, beim Kochen aber trübt sie sich durch ausgeschiedenen citronensauren Kalk, der in Kali unlöslich ist (Unterschied von Weinsäure). Dieses Verhalten ist für die Citronensäure sehr charakteristisch.

Mittelst Kalkwasser kann man die verbreitetsten Pflanzensäuren leicht von einander unterscheiden: Aepfelsäure wird durch Kalkwasser gar nicht, Citronensäure erst beim Kochen, Weinsäure und Oxalsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur gefällt.

V. Fünfwerthige Säuren.

Bis jetzt ist nur eine fünfwerthige zweibasische Säure bekannt, die Aposorbinsäure, $C_5H_8O_7 = C_3H_3(OH)_3{<}\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$, die neben Weinsäure u. Traubensäure bei der Oxydation von Sorbit oder Vogelbeerzucker (S. 256) mit Salpetersäure entsteht. Sie bildet kleine Blättchen und ist in Wasser leicht löslich.

VI. Sechswerthige Säuren.

(Abkömmlinge der sechswerthigen Alkohole.)

I. Sechswerthige, einbasische Säuren.

Mannitsäure, $C_6H_{12}O_7 = C_5H_6(OH)_5CO.OH$. Diese dem Mannit entsprechende Säure bildet sich, wenn eine mit Platinschwarz versetzte wässerige Mannitlösung längere Zeit an der Luft steht. Eine amorphe, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, gummiartige Masse.

Gluconsäure, $C_6H_{12}O_7$, mit der Mannitsäure isomerisch, entsteht aus Traubenzucker durch Oxydation mittelst Chlor und Silberoxyd. Ein fast farbloser Syrup, der in Wasser leicht löslich, in absolutem Alkohol unlöslich ist.

2. Sechswerthige, zweibasische Säuren.

Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8 = C_4H_4(OH)_4{<}^{CO.OH}_{CO.OH}$, bildet sich durch Oxydation von Mannit, dann von Rohrzucker, Milchzucker, Glycose, Stärkemehl und anderen Kohlenhydraten beim Erhitzen mit Salpetersäure. Es ist eine amorphe, farblose, zerfliessliche Masse, die sich in Wasser und Alkohol leicht auflöst, alkalische Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung reducirt, überhaupt sehr leicht zersetzbar ist und durch weitere Oxydation in Weinsäure, dann in Oxalsäure übergeht.

Schleimsäure, der Zuckersäure isomer, entsteht durch Oxydation aus Dulcit, Milchzucker, Lactose, den Gummiarten und mehreren Pflanzenschleimen beim Kochen mit Salpetersäure, meistens neben Zuckersäure. Ein weisses krystallinisches Pulver, das in kaltem Wasser sehr wenig, in siedendem leichter löslich, in Alkohol unlöslich ist. Beim Kochen mit Salpetersäure zerfällt sie in Traubensäure und Oxalsäure. Bei der trocknen Destillation zersetzt sie sich und liefert unter Abgabe von Wasser und Kohlensäure Brenzschleimsäure oder Pyroschleimsäure, $C_5H_4O_3$.

Das Aldehyd der Pyroschleimsäure: Furfurol, $C_5H_4O_2$, bildet sich bei der Destillation von Mehl, Kleie, Sägespänen, Zucker u. s. w. mit verdünnter Schwefelsäure. Es ist eine angenehm zimmtähnlich riechende ölartige Flüssigkeit, die an der Luft bald gelb und braun wird, die Haut stark gelb färbt und in Wasser ziemlich leicht löslich ist.

Fünfte Gruppe von Pflanzenstoffen:

Fette oder Glyceride.

Fette bilden nicht nur einen wesentlichen Bestandtheil des thierischen Körpers, sondern werden auch in den Pflanzen erzeugt und gehören zu den werthvollsten Produkten, welche das Pflanzenreich liefert. Mehr oder weniger Fett ist in allen Pflanzen und Pflanzentheilen, selbst in jeder lebensthätigen Pflanzenzelle und in den niedersten (einzelligen und mehrzelligen) Pilzen enthalten. Fettreich sind namentlich die Schimmelpilze, während die Bierhefe in ihrer Trockensubstanz nur 5 % Fett enthält.

In allen vegetabilischen Futterstoffen und Nahrungsmitteln, im Wiesengras, Heu, Stroh, in Kartoffeln, Getreidekörnern, Hülsenfrüchten und allen anderen Samen, im Mehl, in den Blättern der Bäume u. s. w. kann Fett nachgewiesen werden. Der Fettgehalt nimmt in den landwirthschaftlichen Nutzpflanzen und in den Blättern der Bäume mit dem Alter zu.

Die Trockensubstanz gelber Lupinen enthält nach E. Wein vor der Blüthe 1.22, bei Beginn der Blüthe 1.31, zur Zeit des Schotenansatzes 1.56, zur Zeit der Reife 2.30 % Fett.

Rissmüller fand in 100 Theilen vollkommen trockener Buchenblätter:

im Mai 2.36, im Juni 2.42, im Juli 1.82, im August 2.0, im September 4.84, im October 5.54 % Fett.[1])

Aus 100 kg abgestorbenem, dürrem Buchenlaub könnte man also fast 6 kg Fett erhalten. Aermer als die Blätter sind die Wurzeln und das Holz, während in den meisten Samen der Nadel- und Laubhölzer und in den Samen zahlreicher anderer Gewächse sich so viel Fett (Oel) ansammelt, dass man es daraus im Grossen durch Auspressen gewinnen kann.

Fettarm sind jene Samen, die viel Stärkemehl enthalten, wie die Eicheln, Kastanien, Getreidekörner, Hülsenfrüchte u. a.

Gewöhnlich kommt das Fett im Zellsafte in Form äusserst kleiner Tröpfchen oder kleiner runder Ballen suspendirt vor.

Mittlerer Fettgehalt verschiedener Pflanzen.

a. Futterstoffe.

	%
Kartoffeln, frisch	0.30
Rüben, frisch	0.25
Wiesengras, frisch	0.80
Klee, frisch	0.80
Wiesenheu[2])	2.60
Kleeheu	3.00
Weizen-, Roggen-, Gerstenstroh	1.50
Haferstroh	2.00
Weizen-, Roggenkörner	2.00
Gerstenkörner	2.10
Haferkörner	4.60
Maiskörner	6.50
Erbsen	2.00
Linsen	2.60

b. Samen von Waldbäumen.

	%
Eicheln, frisch	2.30
Enthülste Eicheln (Kern), frisch	2.92
Enthülste Eicheln, lufttrocken (nach A. Petermann)	3.61
Eicheln, Qu. ped., getrocknet, Kerne	4.50
Hülsen	0.40
Eicheln, Qu. Cerris, getrocknet, Kerne	9.00
Hülsen	0.30
Rosskastanien	8.00
Bucheckern (Samen der Rothbuche)	25.00
Lindensamen	40.00

[1]) Landw. Versuchs-Stationen, 17. Bd., S. 30.

[2]) Im Heu und Stroh findet sich neben flüssigem Fett festes weisses Wachs oder wachsähnliche Verbindungen; ersteres ist in kaltem Alkohol löslich, letzteres nur schwer löslich. Man kann daher eine Trennung dieser Stoffe durch Lösen in heissem Alkohol und Erkaltenlassen vornehmen.

	%
Kiefern- und Fichtensamen	24.00
Weisstannensamen . . .	18.00
Lärchensamen	18.00
Samen der Weymouthskiefer	30.00
Hasel- und Wallnüsse . .	55.00

c. Samen der Wiesengräser.

Antoxanthum odorat. . .	17.00
Holcus lanatus.	16.90
Arrhenaterum elatius . .	10.90

d. Oelfrüchte.

Mohn	45.00
Mandeln, süsse	45.00
„ bittere	35.00

	%
Sesam (Flachsdotter, Sesamum orientale) . .	50.00
Leinsamen	35.00
Rapssamen	50.00
Rübsen- und Rübsamen . .	36.00
Senfsamen, weisse . . .	35.00
„ schwarze . . .	20.00
Hanfsamen	30.00
Sonnenblumensamen . . .	25.00
Leindotter	35.00

e. Sonstige Samen.

Kaffeebohnen [1])	10.00
Traubenkerne	17.00
Pflaumenkerne	33.00

Noch fettreicher sind die Samen und Früchte wärmerer Klimate, zumal die Samen und das Fruchtfleisch gewisser Palmen (vergl. Cocosfett und Palmfett). [2])

---

[1]) Das Kaffeeöl stellt ein grünes, durchsichtiges, dickflüssiges Oel dar. Beim Rösten der Kaffeebohnen wird das Oel durch die Hitze aus den Bohnen getrieben und wenigstens die Hälfte davon verflüchtigt sich. In starken schwarzen Kaffeeabsuden schwimmt das Oel in Form von Fettaugen auf der Flüssigkeit.

[2]) Mittlerer Fettgehalt der wichtigsten Nahrungsmittel:

Eier	10.90 %	Der Fettgehalt der Eier rührt hauptsächlich vom Dotter her, das Weisse ist fettarm.
Kuhmilch	4.00 %	Der geringste Fettgehalt in normaler Kuhmilch beträgt 2.5, der höchste 5 % Fett.
Magerer Käse	7.00 %	
Butter	92.00 %	
Mageres Ochsenfleisch .	4.00 %	
Fettes Mastochsenfleisch .	30.00 %.	Dieses Fett bildet keinen Bestandtheil der Muskel- oder Fleischfasern, sondern ist zwischen denselben (im sog. Bindegewebe) angehäuft.

Das Fettgewebe unter der Haut, dann in der Bauchhöhle die Eingeweide und Nieren umhüllend, enthält . . . . . 83.0 %
das Knochenmark . . . . . 96.0 %
die Nerven . . . . . 20.0 %
das Gehirn . . . . . 8.0 %
die Knochen (excl. Knochenmark) 1.2 % Fett.

Gewinnung der Pflanzenfette im Grossen. Da Pflanzenfette für verschiedene technische Zwecke benutzt werden, so bildet die Gewinnung derselben einen besonderen Industriezweig. Mit Vortheil lassen sie sich aber nur aus solchen vegetabilischen Stoffen abscheiden, die über 6 % Fett enthalten. Aus diesem Grunde werden zur Gewinnung der Pflanzenfette meistens die Samen oder Früchte gewisser Pflanzen verwendet.

Weitaus die meisten vegetabilischen Fette sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und werden deshalb auch „fette Oele" genannt.

Behufs Oelgewinnung zerquetscht man die fettreichen Samen bei kleinerem Betriebe in einem Stampfwerk oder zweckmässiger zwischen zwei cannelirten eisernen Scheiben, bei grossem Betriebe lässt man die Samen zuerst zwischen Maschinen, die aus zwei glatten gusseisernen Quetschwalzen bestehen, welche sich in entgegengesetzter Richtung drehen, zerdrücken und dann zwischen zwei Mühlsteinen aus hartem Granit vollends zerkleinern. In den meisten Fällen werden dann die zerriebenen Samen schwach (bis auf etwa 100 °) erwärmt und sodann in Presssäcken entweder mittelst einer gewöhnlichen Schrauben- oder Keilpresse, besser mittelst einer hydraulischen Presse so gut als möglich ausgepresst, wodurch das Oel von den Samen abfliesst.[1]) Um die frisch ausgepressten Oele von beigemengten eiweissartigen und schleimigen Stoffen zu reinigen, lässt man sie entweder längere Zeit stehen, wobei ein Theil der Verunreinigungen sich abscheidet, oder man giesst 2 % engliche Schwefelsäure in die Oele und rührt gut um. In diesem verdünnten Zustande greift die Schwefelsäure das Oel nicht an, zerstört aber alle schleimigen und eiweissartigen Körper durch Verkohlung, die sich allmählich auf dem Boden absetzen. Die Säure wird schliesslich durch Waschen mit Wasser entfernt.

Die Rückstände in der Presse, die sog. Oelkuchen, enthalten immer noch wenigstens 6 %, sehr häufig sogar 10—15 % Fett, zugleich sind sie reich an Eiweissstoffen (33—36 %) und Phosphaten, bilden daher ein vortreffliches und werthvolles Viehfutter, das sich besonders zum Mästen eignet.

Die wichtigsten Pflanzenfette.

I. Flüssige Pflanzenfette oder fette Oele.

a. Trocknende Oele werden in dünnen Schichten der Luft ausgesetzt durch Sauerstoffabsorption (Oxydation) und unter Entwickelung von

[1]) Statt durch Auspressen kann man auch aus den zerkleinerten Samen das Oel mit Hilfe von Schwefelkohlenstoff ausziehen und letzteren durch Abdestilliren von dem Oele trennen. Dieses Verfahren hat vor dem ersteren den Vorzug, dass sämmtliches Oel aus den Samen gewonnen, die Oelausbeute mithin grösser wird.

Kohlensäure allmählich vollkommen fest, trocknen zu einem firnissartigen, glänzenden Körper ein und werden deshalb zur Anfertigung der Oelfirnisse, zu Oelfarbenanstrichen und in der Oelmalerei verwendet.

Leinöl, das wichtigste der trocknenden Oele, wird aus Leinsamen (Linum usitatissimum) gewonnen, der höchstens 22 % Oel liefert. Das kalt gepresste Oel ist von goldgelber Farbe, das warm gepresste ist dunkelgelb, hat einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch und Geschmack, bleibt im Winter auch bei sehr niederer Temperatur flüssig, trocknet an der Luft leicht, besonders nach dem Kochen mit Bleiglätte (Bleioxyd), und wird vorzugsweise zur Bereitung von Oelfirnissen, zu Oelfarbenanstrichen, zur Bereitung der Buchdruckerschwärze verwendet. Mit Kreide gemischt, erhält man Glaserkitt. Holz und Steine, namentlich Sandsteine, mit heissem Leinöl getränkt, widerstehen den Witterungseinflüssen viel länger als im nicht geölten Zustande.

Hanföl wird besonders in Russland aus Hanfsamen (Cannabis sativa), der durchschnittlich 25 % Oel liefert, gewonnen. Es ist frisch grünlichgelb, wird aber bald braungelb und dient meist zur Bereitung von Schmierseife.

Wallnussöl wird aus den Wallnüssen (Juglans regia) durch kaltes oder warmes Pressen gewonnen. Das kalt gepresste Oel ist fast farblos, hat einen angenehmen Geruch und Geschmack, trocknet sehr leicht und wird in der Oelmalerei und zu Firnissen gebraucht.

Mohnöl, aus Mohnsamen (Papaver somniferum), ist blassgelb bis goldgelb, von schwachem, nicht unangenehmem Geruch und Geschmack, trocknet an der Luft nur langsam und bleibt an der Oberfläche etwas schmierig. Es dient vielfach als Speiseöl zum Ersatz von Olivenöl und in der feineren Oelmalerei statt des Leinöls.

Leindotteröl, aus den Körnern von Myagrum sativum (Leindotter), einer in Mitteldeutschland häufig angebauten Oelpflanze. 100 Thle. Körner geben durchschnittlich 27 Thle. Oel von hellgelber Farbe, das zu Firnissen benutzt wird.

Ricinusöl wird in Amerika, Südeuropa, Ostindien aus den Samen des Wunderbaumes (Ricinus communis) gewonnen, ist dickflüssig, farblos oder schwach gelblich gefärbt und dient in der Medicin als purgirendes Mittel. [1])

Sonnenblumenöl, aus den Kernen der Samen der Sonnenblume (Helianthus annuus), dann die Oele aus den Samen der Rothtanne und der

---

[1]) Von neuem Schuhwerk sollten die Sohlen mehrmals mit gekochtem Leinöl, das Oberleder mit warmem Ricinusöl eingerieben werden. Dadurch wird das Leder weit dauerhafter und wasserdichter gemacht.

Föhre, die aber nicht benutzt werden, gehören ebenfalls zu den trocknenden Oelen.

b. Nicht trocknende Oele. Diese Oele nehmen an der Luft ebenfalls leicht Sauerstoff auf, werden bald dickflüssig und leichter ranzig als die trocknenden, bleiben aber stets weich und schmierig. Man verwendet sie als Schmieröle für Maschinen oder auch als Brennöle, die feinen Sorten als Salatöle.

Rapsöl oder Räpsöl wird aus den Samen des Kohlrapses (Brassica campestris oleïfera) gewonnen. Unter allen Oelfrüchten liefern diese Samen das meiste Oel, durchschnittlich 40 %. Es ist bräunlichgelb, fast geruchlos, erstarrt bei —7° zu einer butterartigen Masse. Man verwendet es als Brennöl in Lampen, auch als Schmieröl für Maschinen und zum Einfetten von Leder und Wolle.

Aehnliche Eigenschaften wie das Rapsöl hat das Rüböl oder Rübsenöl, das aus den Samen verschiedener anderer Brassica-Arten gewonnen wird: aus dem Rübenreps, Rübsen oder Sprung (Brassica rapa), der als Winterfrucht und Sommerfrucht gebaut wird, aus dem Kohlreps oder der Kohlrübe (Brassica napus oleïfera), von dem man auch wieder Sommer- und Winterfrucht unterscheidet. Alle diese Brassica-Arten geben aber weniger Oel wie der Raps.

Mandelöl stammt von den süssen wie bitteren Mandeln, ist hellgelb, erstarrt erst bei —21° zu einer hellweissen, butterartigen Masse, und findet in der Medicin Anwendung.

Der grösste Theil des im Handel vorkommenden Mandelöls soll Pfirsichkernöl sein. Man kann dies leicht erkennen, denn Salpetersäure von 1.40 spec. Gewicht gibt mit Mandelöl ein blass gelbliches, Pfirsichkernöl ein rothes Gemisch.

Buchelöl wird aus den Früchten der Rothbuche (Bucheckern) in solchen Gegenden gewonnen, wo die Rothbuche stark verbreitet ist.

Die Bucheckern werden von ihrer holzigen Rinde befreit und dann entweder kalt oder warm gepresst. Das durch kaltes Pressen gewonnene Oel ist fast wasserhell klar und wird als Speiseöl verwendet, das warmgeschlagene ist aber trüb und kann nur als Brennöl dienen. 100 kg Bucheckern geben 17—19 kg Oel.

Oliven- oder Baumöl wird aus dem Fleische der Oliven, den Früchten des Oelbaumes (Olea europaea), im südlichen Frankreich, in Italien, Spanien durch Auspressen gewonnen. Die besten Sorten sind beinahe wasserhell, von schwach süsslichem Geschmack und fast geruchlos. Unter allen Oelen gesteht das Olivenöl am leichtesten, schon bei 2° geht es durch ausgeschiedenes Palmitin in einen butterartigen Zustand über. Die reinsten Sorten (Provenceröl) verwendet man bei uns als Salatöl, im südlichen Europa auch als Nahrungs- und Ersatzmittel der thierischen Fette; das

ranzige Oel wird als Brennöl benutzt, die ordinären, gewöhnlich trüben Sorten dienen zum Einfetten der Wolle, zur Fabrikation der Marseiller Seife, als Schmiermittel für Maschinen.

Olivenöl für den Gebrauch der Uhrmacher zum Schmieren der Uhrräder wird dadurch gereinigt, dass man es durch starke Kälte erstarren lässt, den flüssig bleibenden Theil abgiesst und diesen längere Zeit in einer verkorkten Flasche dem Sonnenlichte aussetzt, wobei sich eine flockige Masse abscheidet, die man durch Filtration von dem nun völlig klaren farblosen Oel trennt.

Olivenöl wird häufig mit billigerem Rüb- und Mohnöl verfälscht.

Sesamöl, in Ostindien und in der Levante aus den Samen des Flachsdotters (Sesamum orientale) gewonnen, ist hellgelb und wird als feines Salatöl gebraucht.

2. Halbfeste (butterartige) Pflanzenfette.

Die bis jetzt beschriebenen vegetabilischen Fette sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, die nachfolgenden haben die Consistenz der Butter.

Palmöl oder Palmfett kommt in Form von Tropfen oder Klumpen im Fruchtfleisch einer an der Westküste Afrika's einheimischen, in Brasilien und Westindien stark cultivirten Palme (Elaëis guineensis) vor, wird daraus in grosser Menge gewonnen und gehört zu den wichtigsten Handelsartikeln, die Europa aus den Tropengegenden bezieht. Die Frucht ist von der Grösse eines Taubeneis und hat eine tief gelbrothe Farbe. Kocht man sie mit Wasser, so steigt das in der Fleischmasse enthaltene Fett an die Oberfläche und kann abgeschöpft werden.

Das frische Palmöl hat eine röthlichgelbe Farbe, einen angenehmen veilchenartigen Geruch, ist von der Consistenz der Butter und schmilzt schon bei 27—30° C. Längere Zeit der Luft und dem Tageslichte ausgesetzt, wird es ranzig, nimmt eine hellere Farbe an und wird schliesslich ganz weiss. Es lässt sich aber auch durch blosses Erhitzen bis auf 240° bleichen und entfärben.

Unter allen Pflanzenfetten wird das Palmöl in Europa in grösster Menge statt Talg zur Seifenfabrikation verwendet, auch wohl zu Maschinenschmiere. In England benutzt man es zur Darstellung einer Art von Talglichtern.

Cocosnussöl oder Cocosfett wird aus den Fruchtkernen der Cocosnüsse, den Früchten der in der Tropenwelt stark verbreiteten Cocos-Palme (Cocos nucifera) durch Auspressen und Auskochen gewonnen. Das meiste Cocosfett kommt aus Indien und den umliegenden Inseln, ein grosser Theil auch aus Südamerika, Westindien und Senegal in den europäischen Handel.

Es hat die Consistenz von Schweineschmalz, ist von weisser Farbe, besitzt einen eigenthümlichen schwachen Geruch, schmilzt bei 22° und findet grosse Anwendung in der Seifenfabrikation, besonders zur Bereitung von Toilettenseifen. Die daraus dargestellten Seifen sind glänzend weiss, schäumen sehr stark und erlangen durch das Cocosfett die Eigenschaft, sehr viel Wasser zu binden, dabei aber doch sehr hart zu sein. Während man früher aus 100 Pfd. Talg 150 Pfd. Kernseife gewann, fabricirt man heute aus 100 Pfd. Cocosfett über 300 Pfd. Seife, die aber oft 75 % Wasser enthält (sog. gefüllte Seifen).

Chinesischer Talg, wird aus den Samen eines Baumes (Stillingia sebifera) gewonnen, der in China wild wächst und seit langer Zeit dort in Wäldern cultivirt wird, aber auch in Westindien angepflanzt ist.

Es ist ein ziemlich hartes, weisses oder grünlich weiss gefärbtes Fett, das in England in grosser Menge zur Fabrikation von Kerzen und Seifen benutzt wird.

Cacaobutter, das Fett der Cacaobohnen oder der Samen des Cacaobaumes, Theobroma Cacao, eines in Centralamerika und Westindien einheimischen Baumes.

Der Fettgehalt der Cacaobohnen beträgt 40—50 %; das Fett wird durch Auspressen der gemahlenen Bohnen in einer durch Dampf erhitzten hydraulischen Presse gewonnen.

Die Presskuchen liefern das Material zur Bereitung der Chocolade.

Cacaobutter ist farblos oder schwach gelblich gefärbt, fast so hart wie Hammeltalg, hat einen milden angenehmen Geschmack, schmilzt bei 30° und wird in der Medicin verwendet.

Muskatbutter wird in Indien und den umliegenden Inseln aus den Muskatnüssen, den Samen eines Baumes (Myristica moschata) durch warmes Auspressen gewonnen. Das Fett ist röthlichgelb bis gelbbraun, von angenehmem, aromatischem Geruch und Geschmack und findet in der Medicin Anwendung.

Lorbeeröl oder Lorbeerfett, ein Fett, das im südlichen Europa aus den grünen Lorbeeren, den Früchten des Lorbeerbaumes (Laurus nobilis) gewonnen wird. Es hat die Consistenz der Butter, besitzt eine gelbgrüne Farbe, riecht stark aromatisch nach Lorbeeren und schmilzt bei 38°. Der Haupthandelsplatz für dieses vegetabilische Fett ist Triest. Man benutzt es ebenfalls in der Medicin.

Bildung der Fette in den Pflanzen.

Ueber die Entstehung der Fette in den Pflanzenzellen lässt sich bis jetzt etwas

Bestimmtes nicht sagen. In der Regel scheint das Fett in jenen Geweben gebildet zu werden, in welchen es sich vorfindet.

Eine Reihe von mikroskopischen Untersuchungen spricht dafür, dass in den Pflanzenzellen die Fette sehr wahrscheinlich durch chemische Umwandlung aus Kohlenhydraten und zwar durch Spaltung von Stärke oder Glycose gebildet werden. Abgesehen davon, dass vom chemischen Standpunkte die Möglichkeit der Bildung von Fett aus Stärkemehl zugegeben werden muss,[1]) spricht für diese Entstehungsweise der Fette die Thatsache, dass alle ölreichen Samen, z. B. Rapssamen vor ihrer Reife mit Stärkekörnchen erfüllt sind, die beim Reifen aber in dem Maasse verschwinden, je mehr die Menge des fetten Oeles sich steigert. In den reifen ölreichen Samen findet man deshalb neben Fett nur äusserst wenig Stärkemehl.

Jedenfalls beruht der innerhalb der protoplasmahaltigen Pflanzenzelle sattfindende Uebergang von Stärke in sauerstoffarmes Fett auf einem sehr verwickelten Vorgang und auf einer tiefgreifenden Zersetzung der Stärkemehlmolecüle, wobei Sauerstoff aufgenommen und Kohlensäure abgespalten wird. Ob und welche chemische Zwischenprodukte dabei gebildet werden, ist bis jetzt nicht bekannt. Sacchse nimmt an, dass als Zwischenglieder aceton- und aldehydartige Körper entstehen.[2])

Bei den Cacteen und manchen anderen Pflanzen kommen Fette in den chlorophyllhaltigen Zellen grüner Organe unter Verhältnissen vor, dass man geneigt ist, in solchen Fällen das Fett als direktes Assimilationsprodukt der chlorophyllhaltigen Zellen, d. h. als einen Pflanzenbestandtheil anzusehen, der aus Kohlensäure und Wasser hervorgegangen ist. Dumas nahm sogar an, dass alle Pflanzenfette in den Blättern durch Desoxydation der Kohlensäure und des Wassers gebildet und in den Samen oder fleischigen Theilen gewisser Früchte abgelagert werden.

O. Löw[3]) glaubt, dass durch Condensation von Formaldehyd (Ameisensäurealdehyd) CHOH nicht nur Stärke und Zucker (S. 210), sondern möglicherweise auch Fette entstehen können. Aufs Dreifache condensirt kann dieses Aldehyd unter Zutreten von H_2 das Glycerin ($C_3H_8O_3$) liefern und aus diesem kann durch Condensation unter reducirendem Einfluss Oelsäure und Stearinsäure werden:

$$\underset{\text{Hexaglycerin}}{C_{18}H_{38}O_{13}} - 2\,H_2O - 9\,O = \underset{\text{Oelsäure}}{C_{18}H_{34}O_2}$$

---

[1]) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie, 3. Bd. (1879), S. 351.

[2]) Sacchse, Chemie und Physiologie der Farbstoffe etc. Leipzig, 1877.

[3]) Pflüger, Archiv für Physiologie, 22. Bd., S. 503.

Der Umstand, dass die Fettsäuren in den Pflanzen stets an Glycerin gebunden sind, verleiht dieser Hypothese einige Berechtigung.

Beachtenswerth ist die jüngst von C. Nägeli ausgesprochene Vermuthung, dass, ähnlich wie im Thierkörper, auch in den Pflanzen wenigstens ein Theil der Fette durch Spaltung oder Zersetzung von Eiweissstoffen erzeugt werden kann. Hoppe-Seyler hat diese Art der Fettbildung in Pflanzen und Thieren schon vor 25 Jahren für wahrscheinlich erachtet.[1])

Die mikroskopische Untersuchung lehrt, dass in zahlreichen Zellen, insbesondere in Pilzzellen, die in der Jugend blos plasmatischen (aus Eiweisskörpern bestehenden) Inhalt besitzen, späterhin durch allmähliche Zersetzung des Protoplasmas mehr oder weniger Fett erscheint. Mit dem Auftreten des Fettes vermindert sich das Plasma. Diese bekannte Thatsache deutet darauf hin, dass Fette wahrscheinlich auch durch Spaltung aus Eiweissstoffen erzeugt werden können.

Bei niederen Pilzen suchte dies Prof. v. Nägeli auf experimentelle Wege durch künstliche Zucht von Schimmel- und Sprosspilzen nachzuweisen.[2]) Als Nährflüssigkeit benutzte er eine 1—3procentige Lösung von Eiweiss oder besser von Peptonen aus Eiweiss und den nöthigen Mineralstoffen (Phosphorsäure, Kali, Kalk und Magnesia).[3]) Das Eiweiss kann mit gleichem Erfolg durch andere stickstoffhaltige Verbindungen, durch Asparagin, Leucin ersetzt werden. Nach Aussaat von nur einigen Schimmelsporen oder Pilzen vermehrten sich dieselben nach einigen Wochen millionenfach und in der Schimmelernte fand sich mehr oder weniger Fett. Da bei diesen Versuchen alle organischen Bestandtheile der geernteten Pilze bis auf unendlich geringe Mengen der anfänglichen Aussaat nur aus den Nährstoffen der Lösung gebildet werden konnten, so musste alles Fett, welches die Pilze enthielten, aus Eiweiss (Pepton) oder aus Leucin, Asparagin durch Abspaltung entstanden sein.

Zu einer zweiten Versuchsreihe verwendete Nägeli eine Nährstofflösung, welche kein Eiweiss, sondern dafür Ammoniak- oder salpetersaure Salze, dann eine stickstofffreie Substanz, Zucker, und noch die nöthigen Mineralsalze enthielt. Statt Zucker kann auch Mannit, Glycerin, Weinsäure, Essigsäure oder eine andere organische Säure benutzt werden. Bei geringer Aussaat erfolgte auch bei diesen Versuchen eine millionenfache Vermehrung der Pilze. In diesem Falle konnten die Pilze das Material für die Fettbildung entweder aus den stickstofffreien Vrrbindungen (Zucker, Weinsäure etc.) entnommen haben, oder es entstanden zuerst aus Zucker und Ammoniaksalzen oder Nitraten Eiweissstoffe, aus welchen später durch Spaltung das Fett hervorging.

---

[1]) Ztschr. f. physiolog. Chemie, 3. Bd., S. 360.

[2]) Ueber die Fettbildung bei den niederen Pilzen. Sitzungsber. der bayr. Akad. d. Wiss., 1879, math.-phys. Classe, S. 287.

[3]) Als unorganische Nährsalze dienten:
0.100 % Dikaliumphosphat,
0.032 % Magnesiumsulfat,
0.004 % Chlorcalcium.

Jedenfalls beweisen die angeführten Thatsachen, dass die Pilzzellen das Material für die Fettbildung aus Eiweiss oder anderen stickstoffhaltigen Verbindungen (Asparagin, Leucin), wahrscheinlich aber auch aus stickstofffreien Stoffen (Zucker etc.) entnehmen können. Zu dieser Stoffumwandlung, also zur Erzeugung von Fett, brauchen die Pilze freien Sauerstoff; sie werden unter gleichen Umständen um so fettreicher, je lebhafter die Athmung (Aufnahme von freiem Sauerstoff) vor sich geht und je besser die Luft Zutritt hat.

Bedeutung der Fette als Reserve- oder Vorrathsstoffe. Die reichliche Ablagerung der Fette in vielen Samen deutet schon darauf hin, dass sie für die Ausbildung der jungen Keimpflanzen eine besondere physiologische Bedeutung haben müssen. In der That vertreten sie in diesen Samen das Stärkemehl und spielen als Reservestoffe dieselbe Rolle wie dieses. Wie bei den mehligen Samen, Kartoffeln u. s. w. die Stärkekörner, oder bei der Runkelrübe der Zucker, in den Georginenknollen das Inulin zur ersten Ernährung der Keimpflanze dient und das Material zur Bildung der Zellhaut liefern, so wird auch das Fett der Samen zur Neubildung von Zellmembranen benutzt. Um aber als Baumaterial für die Zellwände dienen zu können, muss es bei der Keimung durch Oxydation erst in Stärkemehl, dann in Zucker (Glycose) umgewandelt werden. Der chemische Vorgang bei dieser Metamorphose ist noch nicht bekannt, jedenfalls aber kann er nicht ohne Sauerstoffaufnahme erfolgen.

Bestimmung des Fettgehaltes. Alle Fette lösen sich in Aether oder Schwefelkohlenstoff sehr leicht auf. Will man daher in Pflanzen oder deren Theilen, in Samen, Früchten, Blättern u. dgl. den Fettgehalt bestimmen, so lässt man sie zunächst fein mahlen oder auf irgend eine andere Weise möglichst zerkleinern, verwendet sie lufttrocken oder trocknet sie bei 100 °, übergiesst etwa 5—10 g in einem Glaskolben oder besser in einem besonderen Fettbestimmungs- oder Aetherextraktionsapparate mit Aether oder Schwefelkohlenstoff und lässt dieses Lösungsmittel so lange einwirken, bis die Substanz an Fett erschöpft ist, d. h. bis einige Tropfen beim Verdunsten auf einem Uhrglase keinen bemerkenswerthen Rückstand mehr hinterlassen. Nach einigen Tagen bringt man die filtrirte Flüssigkeit in eine tarirte Porcellanschale oder in ein Becherglas, lässt den Aether oder Schwefelkohlenstoff durch Stehenlassen an der Luft verdunsten und entfernt den letzten Rest durch Erwärmen im Wasserbade. Das Fett bleibt als nichtflüchtiger Körper in der Schale zurück und wird gewogen.

Man darf aber nicht vergessen, dass Aether und Schwefelkohlenstoff auch gute Lösungsmittel für Harze, Wachs, Chlorophyll sind Kommt der eine oder andere dieser Stoffe neben Fett in einem Pflanzentheil vor, wie in den Blättern das Chlorophyll, so finden sich auch diese im Auszuge und bleiben nach dem Verdunsten mit Fett vermischt zurück. Dieses Gemenge von Fett mit anderen lösbaren Stoffen wird bei Pflanzen-Analysen als „Rohfett" bezeichnet. Die durch Chlorophyll oder durch sonstige Substanzen gefärbten Rohfette lassen sich mit Thierkohle entfärben.

Nach Hoppe-Seyler bestehen die aus Futterstoffen durch Aether extrahirbaren Substanzen zum grössten Theil aus Cerotinsäure, wachsartigen Körpern, Cholesterin, zersetztem Chlorophyll und nur wenig Fett.

Unter dem Mikroskope kann man in Pflanzengeweben die Oeltropfen des Zellinhaltes direkt und durch ihr Verhalten gegen Lösungsmittel erkennen.

Bestandtheile und chemische Constitution der Fette.

Für alle Fette des Pflanzen- und Thierkörpers ist charakteristisch, dass sie reich an Kohlenstoff und Wasserstoff, aber arm an Sauerstoff sind. Ihrer elementaren Zusammensetzung nach gehören sie mit den Harzen und ätherischen Oelen zu den kohlenstoff- und wasserstoffreichsten, aber sauerstoffärmsten Pflanzenbestandtheilen. Durchschnittlich enthalten sie

76—78 % Kohlenstoff,
11—13 % Wasserstoff.
10—12 % Sauerstoff.

Da die Kohlenhydrate viel sauerstoffreicher als die Fette sind, so muss die beim Keimen ölreicher Samen stattfindende Umwandlung der Fette in Stärkemehl oder Zucker nothwendigerweise auf einem mit Sauerstoffaufnahme verbundenen Oxydationsprocess beruhen.

Die Pflanzenfette sind identisch mit den im Thierreich vorkommenden Fetten; sie unterscheiden sich nur durch ihre Consistenz von einander.

Alle Fette gehören ihrer chemischen Constitution nach zur Klasse der zusammengesetzten Aether; es sind salzartige Verbindungen des dreiatomigen Alkohols Glycerin (S. 138) mit den höheren oder eigentlichen Fettsäuren, Stearin- und Palmitinsäure, dann mit Oelsäure. Man bezeichnet sie deshalb auch als Glyceride oder Glycerinäther.

Fette bilden sich, wenn im dreiatomigen Alkohol Glycerin drei Atome Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch 3 einwerthige Radicale der Fettsäuren ersetzt werden, wobei Wasser abgeschieden wird. Es entstehen so Triglyceride (S. 141) oder einfache Fettarten, die nach dem Namen der eintretenden Fettsäure als Tristearin (oder kurzweg Stearin), Tripalmitin (Palmitin) und Triolein (Oleïn) bezeichnet werden.

Diese einfachen Fette oder Glyceride entstehen durch Vereinigung von Glycerin mit den betreffenden Fettsäuren unter Wasserabgabe und können künstlich dargestellt werden, wenn man die fette Säure, welche

sie enthalten, mit Glycerin längere Zeit in einem verschlossenen Gefässe auf ungefähr 200 ° erhitzt. Der dabei stattfindende chemische Vorgang lässt sich durch folgende Formelgleichung veranschaulichen:

$$\underset{\text{Glycerin}}{C_3H_5(OH)_3} + 3\,\underset{\text{Stearinsäure}}{(C_{17}H_{35}.CO.OH)} = \underset{\text{Tristearin (Stearin)}}{C_3H_5.O_3.(C_{18}H_{35}O)_3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

Die Formel des Tristearins lehrt uns, dass in diesen einfachen Fetten das Radical des Alkohols Glycerin, das Glyceryl C_3H_5, durch 3 Sauerstoffatome mit 3 Atomen des betreffenden Fettsäure-Radicals (hier des Radicals der Stearinsäure) verbunden ist.

Die meisten natürlichen, im Pflanzen- und Thierreich vorkommenden Fette sind keine einfachen Verbindungen, sondern Gemenge folgender drei Fettarten oder Glyceride (Glycerinäther) in verschiedenen Verhältnissen:

1. Tristearin, kurzweg Stearin $\left.\begin{matrix}(C_{18}H_{35}O)_3\\C_3H_5\end{matrix}\right\}O_3$, stearinsaures Glyceryl oder Stearinsäure-Glycerinester, enthält in 1 Molecül nicht weniger als 57 Atome Kohlenstoff, 110 Atome Wasserstoff und 6 Atome Sauerstoff.

Dieses Fett bildet mit Palmitin gemengt den Hauptbestandtheil der festen Fette oder der sog. Talge, des Rinds-, Hammeltalgs und Hirschfettes, kommt in geringerer Menge aber auch in fast allen anderen Fetten vor. Je reicher ein Fett an Stearin ist, desto härter und desto schwerer schmelzbar ist es.

Das Stearin lässt sich aus den festen Fetten (Talgarten) durch wiederholtes Ausziehen derselben mit kaltem Aether (welcher Palmitin und Oleïn auflöst), Abpressen des Rückstandes und mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Aether rein darstellen.

Im reinen Zustande bildet es weisse, krystallinische, bei 63 ° schmelzbare Schuppen ohne Geruch und Geschmack, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in absolutem heissem Alkohol, leicht löslich in kochendem Aether.

Die Stearinkerzen bestehen nicht aus Stearin, sondern aus einem Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure (S. 302).

2. Tripalmitin oder Palmitin $\left.\begin{matrix}(C_{16}H_{31}O)_3\\C_3H_5\end{matrix}\right\}O_3$, palmitinsaures Glyceryl oder Palmitinsäure-Glycerinester, bildet den Hauptbestandtheil der halbfesten, weichen, butterartigen Fette, und kommt mit wenig Oleïn gemengt besonders reichlich im Palmöl und Cocosnussöl, dann in der Kuhbutter, im Schweineschmalz, Menschenfett, Gänsefett vor, findet sich aber mit Stearin oder Oleïn gemengt auch in fast allen anderen Fetten.

Ein grösserer Gehalt an Palmitin macht die Fette weich und ertheilt ihnen butter- oder schmalzartige Consistenz.

Am besten wird Palmitin aus Olivenöl dargestellt, indem man dieses bis unter 0 ° abkühlt, wobei es sich in fester Form abscheidet, während das Oleïn flüssig bleibt. Durch Auspressen des festen Rückstandes und Umkrystallisiren aus Aether wird es gereinigt.

Es bildet im reinen Zustande weisse, krystallinische, perlmutterglänzende Blättchen, die sich in kaltem Alkohol wenig, leicht in Aether auflösen und schon bei 50 ° C. schmelzbar sind.[1])

3. Trioleïn oder Oleïn $(C_{18}H_{33}O)_3 \atop C_3H_5$ $\Big\}O_3$, oleïnsaures Glyceryl oder Oleïnsäure-Glycerinester, ist der flüssige Theil der Fette und bildet den Hauptbestandtheil aller flüssigen Fette, des Fischthrans, Leberthrans, Eieröls, Klauenfetts und der flüssigen Pflanzenfette oder fetten Oele.

In geringer Menge findet sich Oleïn neben Stearin und Palmitin auch in den festen und butterartig weichen Fetten des Pflanzen- und Thierreichs.

Die Fette sind um so fester, je weniger Trioleïn sie enthalten. Im Talg findet sich von letzterem etwa 25 %, während 75 % aus Tristearin und Tripalmitin bestehen.

Stellt man im Winter eine Flasche mit Brennöl oder Salatöl (Olivenöl) in die Kälte, so erstarrt ein Theil, das Palmitin, zu einer festen Masse, während der andere Theil, das Oleïn, flüssig bleibt. Dieses flüssig bleibende farblose Oel wird an der Luft durch Sauerstoffaufnahme leicht ranzig und sauer, löst sich sehr wenig in Weingeist, leicht in Aether.

Wie schon erwähnt, kommen diese 3 Fettarten oder Glyceride in fast allen vegetabilischen und thierischen Fetten in verschiedenen Verhältnissen gemengt vor. Je nach dem Vorwiegen von Stearin, Palmitin oder Oleïn besitzen die Fette bei gewöhnlicher Temperatur eine feste, eine weiche (butterartige) oder flüssige Consistenz; auch der verschiedene Schmelzpunkt der Fette beruht auf dem Mischungsverhältnisse dieser einfachen Fettarten.

Nur in einzelnen Fetten, wie z. B. in der Butter, sind neben diesen 3 Fettarten noch Glyceride anderer Fettsäuren enthalten, die der Butter-, Capron-, Capryl- und Caprinsäure.[2]) Ausnahmsweise treten auch Fette auf, die statt aus Glycerin aus anderen Alkoholen gebildet sind; so z. B.

---

[1]) Margarin, das man früher für ein eignes Fett hielt, ist ein Gemenge von Stearin und Palmitin.

[2]) Das Butterfett enthält Tripalmitin und Tristearin ca. 68 %, Trioleïn ca. 30 %, Butyrin, Caproïn, Caprin und Caprylin ca. 2 %. Gute Marktbutter besteht aus 83—93 % Butterfett, 0.5—3 % Caseïn und Milchzuker, 5—12 % Wasser und 2- 3 % Kochsalz. Das Butterschmalz (Schmelzbutter) ist das durch Schmelzen von Caseïn und Albumin befreite Butterfett.

der Palmitinsäure-Cetyläther im Walrath, der Palmitinsäure-Myricyläther im Bienenwachs.

Die Samenfette bestehen zum grössten Theile aus freien Fettsäuren (Oelsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure) und relativ wenig Glyceriden, das Glycerin reicht bei weitem nicht hin, die Fettsäuren zu binden.

Im Gersten-, Weizen- und Roggenfett, dann in den Erbsen und anderen Hülsenfrüchten, in den Maiskörnern findet sich auch Cholesterin $C_{26}H_{44}O$, ein einwerthiger Alkohol, der in der Galle und vielen anderen thierischen Substanzen (im Gehirn und Rückenmark, im Blute etc.) vorkommt, in Blättchen krystallisirbar ist, im Wasser sich nicht auflöst, dagegen in siedendem Alkohol und in Aether sich leicht löst und durch Oxydation mit Salpetersäure Cholesterinsäure liefert.

Allgemeiner Charakter der Fette.

Die Fette haben so charakteristische Eigenschaften, dass sie selbst jeder Nichtchemiker leicht erkennen kann.

Bei weitem die meisten Pflanzenfette sind wegen ihres vorwiegenden Oleïngehaltes bei gewöhnlicher Temperatur flüssig (fette Oele), nur das Cocosfett, das Palmöl, die Cacaobutter, Muskatbutter, der chinesische Talg und das Lorbeeröl besitzen die Consistenz der Butter, weil sie als Hauptbestandtheil Palmitin enthalten.

Das Fett der pflanzenfressenden Säugethiere ist meist hart und enthält vorwiegend Stearin, wie der Rindstalg (Unschlitt), Hammelstalg, das Hirschfett und Gemsfett, welche bei 35—37° C. schmelzen.[1])

Das Fett der fleischfressenden Säugethiere (das Hundefett) und der Vögel (das Gänsefett) ist weich, ebenso das Menschenfett, Schweinefett, die Butter[2]) und das Kammfett (von den Halstheilen des Pferdes),

---

[1]) Die in häutigen Zellen eingeschlossenen thierischen Fette gewinnt man durch Zerkleinern der betreffenden Massen und Erhitzen in offenen Gefässen über freiem Feuer oder besser mittelst Wasserdampf in geschlossenen Apparaten, um ein Anbrennen zu vermeiden. Die zurückbleibenden häutigen Zellmassen, die sog. Grieben, werden abgepresst.

[2]) In der Nähe der meisten Grossstädte befinden sich Kunstbutterfabriken, die aus frischem Kuh- oder Ochsenfett und etwas Milch billige „Kunstbutter“ oder Sparbutter liefern. Man schmilzt weissen frischen Kuh- oder Ochsentalg, seiht ihn durch Leinwand und lässt das Fett langsam erkalten. Die bei 50—60° flüssig bleibenden Theile (Palmitin) werden von den bereits erstarrten Theilen (Stearin) abgegossen, mit Wasser gewaschen und schliesslich unter Zusatz von etwas Milch mit oder ohne Kochsalz zerrieben oder „verbuttert“. Diese Ochsenbutter ist dem äusseren Ansehen nach kaum von echter Kuhbutter zu unterscheiden, namentlich wenn sie mit Orleans noch etwas gelblich gefärbt wird. Das ausgeschiedene härtere Fett (Stearin) wandert in die Kerzenfabriken.

Bringt man ein linsengrosses Stück Butterfett auf den gläsernen Objektträger des Mi-

die alle leicht schmelzbar sind. Reine Butter schmilzt bei 26—32° C., Schweineschmalz bei 41—43° C. Das Fett der Fische bleibt bei gewöhnlicher Temperatur flüssig (Fischthran, Leberthran), ebenso das Eieröl (durch Auspressen der hart gekochten Eierdotter dargestellt) und das Klauenfett, das aus frischen Ochsen- und Hammelfüssen erhalten und als Schmiermittel für Uhren und Maschinen benutzt wird.

Alle Fette sind leichter als Wasser und schwimmen auf demselben, ihr spec. Gewicht beträgt 0.91—0.96. Sie machen die Haut schlüpfrig, auf Papier und Leinwand bringen sie einen durchscheinenden, transparenten Flecken (Fettflecken) hervor, der selbst beim Erwärmen nicht verschwindet, weil die Fette nicht flüchtig sind. Mit grosser Begierde werden sie auch von anderen porösen Körpern, von Holz, Leder etc. aufgesaugt.

Man benutzt diese Eigenschaft, um Leder, das zuerst in Wasser erweicht wurde, durch Einfetten geschmeidig zu erhalten. Fette werden auch leicht vom Thon aufgesaugt; man kann deshalb aus Holz (Stubenböden), Papier, Zeug etc. Fettflecken mit nassem Thonbrei (Pfeifenerde) entfernen, den man darauf abtrocknen lässt.[1])

In Wasser sind alle Fette vollkommen unlöslich; schüttelt man ein fettes Oel mit Wasser, das irgend einen schleimigen Stoff (Gummi, Eiweiss) enthält, tüchtig durcheinander, so vertheilt sich das Oel in kleine mikroskopische Tröpfchen, und die Flüssigkeit erhält das Ansehen der Milch. Ein solches Gemisch von Fett und Wasser nennt man Emulsion. Eine natürliche Emulsion haben wir an der Kuhmilch, die trübe erscheint, weil in ihr das Fett (die Butter) in unsichtbaren Kügelchen herumschwimmt. Beim Stehenlassen scheidet sich der grösste Theil des Fettes an der Oberfläche der Milch ab und bildet den sog. Rahm.

Sehr leicht lösbar sind die Fette in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Terpentinöl, Petroleum-Benzin etc.; schwerer löslich

---

kroskops, zertheilt es mittelst aufgelegten Glasplättchens und prüft es bei 300—400-maliger Vergrösserung, so bemerkt man das ganze Sehfeld von unendlich feinen Kügelchen, dicht wie ein Sandmeer angefüllt; bei Kunstbutter oder einem Gemenge derselben mit echter Butter besteht nach Wittstein das Sehfeld aus von zahlreichen eckigen oder nadeligen Theilchen (Stearin) durchsetzten Kügelchen (Unterschied zwischen Naturbutter und Kunstbutter).

[1]) Ein vortreffliches Mittel zur Beseitigung von Fettflecken aus Zeichnungen, Schriften, Drucksachen u. s. w. ist Benzin oder Benzol. Man befeuchtet kohlensaure Magnesia damit, bedeckt mit diesem Brei den Fleck und lässt ihn so lange darauf liegen, bis das Benzin vollständig verdunstet ist. Dann entfernt man die Magnesia durch Reiben und schliesslich mittelst einer Bürste. Sollten die Flecken nicht ganz verschwunden sein, so wiederholt man das Verfahren. Man kann auch die fettigen Stellen mit Benzol tränken und Boluspulver darauf schütten, das man mit der Hand fest andrückt. Nach ungefähr 1 Minute entfernt man das Pulver durch Abschütteln und wischt die Stelle mit einem Leinwandlappen ab. Nöthigenfalls wiederholt man das Verfahren.

sind sie in kochendem, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Schwefelkohlenstoff verwendet man sehr häufig, um aus Samen, Oelkuchen, Knochen und anderen fetthaltigen Materialien die Fette auszuziehen und zu gewinnen.[1])

In ganz reinem und frischem Zustande sind alle Fette geruch- und geschmacklos und meistens nur wenig gefärbt. Durch fremde Beimengungen sind sie häufig von gelber oder brauner Farbe. In gut verschlossenen Gefässen lassen sich die Fette lange Zeit unverändert aufbewahren; bei Zutritt der Luft nehmen sie aber mit der Zeit einen unangenehmen Geruch und Geschmack an und werden ranzig. Dieses Ranzigwerden beruht auf einer Oxydation der Fette, die anfangs ziemlich langsam, später aber rascher vor sich geht. Zunächst findet eine (vielleicht durch gewisse Fermente herbeigeführte) Spaltung der Fette in freie Fettsäuren und Glycerin statt; unter Sauerstoffaufnahme (Oxydation) bilden sich dann aus dem Glycerin und aus den freien Fettsäuren, namentlich der Oelsäure, verschiedene flüchtige Fettsäuren (Buttersäure, Capronsäure, Propionsäure, Valeriansäure etc.), welche den ranzigen Fetten den charakteristischen Geruch und Geschmack und die saure Reaktion ertheilen. Durch Schütteln mit Wasser, in welchem etwas Magnesiahydrat suspendirt ist, kann man ihnen den ranzigen Geruch und Geschmack wieder nehmen.

Alle ranzigen Oele und Fette müssen nach Obigem nicht unbeträchtliche Mengen freier Fettsäuren enthalten, die in den Schmierölen die Metalle der Lager (Kupfer, Messing und selbst Eisen) angreifen und zwar in um so grösserem Maasse, je mehr freie Säuren vorhanden sind.[2])

Manche fette Oele, wie z. B. Leinöl, erwärmen sich in sehr feinvertheiltem Zustande durch Sauerstoffabsorption unter Umständen so stark, dass eingefettete Wolle oder Baumwolle sich von selbst entzünden kann. Es sind auf diese Weise häufig schon Feuersbrünste veranlasst worden.

Zersetzung der Fette durch Erhitzen. Alle festen Fette sind sehr leicht schmelzbar und werden schon unter dem Siedepunkt des Wassers (100°) flüssig. Erhitzt man sie auf 300°, so kommen

[1]) Aus 10000 Ctr. Knochen kann man unter Anwendung von Hochdruckdämpfen und Schwefelkohlenstoff ca. 750 Ctr. reines Fett erhalten. Leichter werden die Knochen durch Behandeln mit Petroleum-Benzin entfettet.

[2]) Der Säuregehalt kann in fetten Oelen leicht bestimmt worden. Schüttelt man 100 ccm des betreffenden Oeles mit 100 ccm Alkohol und lässt die Mischung dann längere Zeit stehen, so werden sämmtliche freien Säuren vom Alkohol gelöst. 20 ccm der alkoholischen Lösung werden mit Lakmustinktur gefärbt und so lange tropfenweise mit alkoholischer Normal-Natronlauge (Normal-Natronlauge, in der das Wasser durch Alkohol ersetzt ist) versetzt, bis die rothe Farbe in eine violete übergegangen. 1 ccm Normallauge sättigt 0.282 g Oelsäure.

sie scheinbar zum Sieden, d. h. es entwickeln sich in Folge der Zersetzung verschiedene brennbare Gase (Leuchtgas) und übelriechende Dämpfe (Acroleïn), die sich leicht entzünden und mit lebhafter Flamme verbrennen.

Die Fette lassen sich demnach ohne Zersetzung nicht verflüchtigen, sind auch an und für sich nicht entzündlich, alle aber brennen mit sehr leuchtender weisser Flamme, wenn sie bis zur Entwickelung von brennbaren Gasen erhitzt werden. Dies geschieht auch in unseren Oellampen und bei den Lichtern, wo man das Fett von einem Docht aufsaugen lässt, den man dann entzündet.

Bringt man Fette in rothglühende Röhren, so werden sie fast vollständig in brennbare Gase verwandelt, die aus Kohlenoxyd und aus gasförmigen, flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen bestehen. Man hat früher aus Fett sog. Oelgas bereitet, welches das Steinkohlengas an Leuchtkraft bedeutend übertrifft.

Sehr charakteristisch für die Fette ist, dass sie stark erhitzt sich zersetzen und dabei scharfe, stechende, unangenehm riechende Acroleïn-Dämpfe entwickeln, welche die Augen zu Thränen reizen (S. 135). Es ist dies zugleich ein gutes Erkennungsmittel für Fette.

Zersetzung der Fette durch starke Basen. Werden Fette mit Kali- oder Natronlauge, mit Kalkmilch oder Bleioxyd gekocht, so tritt unter Aufnahme von Wasser eine Zersetzung der Fette ein, indem an die Stelle des Alkoholradicals (Glyceryl) ein Metall tritt, das sich mit den Fettsäuren (Stearin-, Palmitin- und Oleïnsäure) zu einem fettsauren Salz verbindet, während Glycerin ausgeschieden wird und sich in Wasser auflöst. Beispiele:

$$\underset{\text{Tri-Palmitin}}{\left.\begin{matrix}(C_{16}H_{31}O)_3\\C_3H_5\end{matrix}\right\}O_3} + 3\,H_2O = \underset{\text{Glycerin}}{C_3H_5(OH)_3} + 3\,\underset{\text{Palmitinsäure}}{(C_{16}H_{31}O.HO)}$$

$$3\,\underset{\text{Palmitinsäure}}{(C_{16}H_{31}.O.HO)} + 3\,\underset{\text{Kalihydrat}}{K(OH)} = 3\,\underset{\text{Kaliumpalmitat (Seife)}}{(C_{16}H_{31}OOK)} + \underset{\text{Wasser.}}{3\,H_2O}$$

Seifen. Diese Zersetzung der Fette in Fettsäuren und Glycerin durch Einwirkung von Alkalien oder anderen Basen nennt man Verseifung, weil die Seifenfabrikation sich darauf gründet. Die Verbindungen der Fettsäuren mit Kalium und Natrium (die fettsauren Alkalimetalle) sind in Wasser löslich und bilden unsere Seifen, die Verbindung der Fettsäuren mit Calcium (fettsaurer Kalk oder Kalkseife) ist in Wasser unlöslich, ebenso die Verbindung der Fettsäuren mit Blei, das bekannte Bleipflaster, das man durch Kochen von Bleiglätte (Bleioxyd) mit Olivenöl und etwas Wasser erhält.

Unsere gewöhnliche harte Hausseife (Natronseife) besteht aus fett-

saurem (stearin- und palmitinsaurem) Natrium. Sie wird durch Kochen von verdünnter Natronlauge mit Rindstalg, Palmöl oder Cocosnussöl, in südeuropäischen Ländern, besonders im südlichen Frankreich, mit Olivenöl erhalten (venetianische Seife). Das bei der Seifenfabrikation frei werdende Glycerin lässt man mit den kochsalzhaltigen Aussalzwässern gewöhnlich fortfliessen.

Die weiche Seife oder Schmierseife (Kaliseife, grüne und schwarze Seife) besteht aus fettsaurem (ölsaurem und palmitinsaurem) Kalium; sie bildet sich, wenn man flüssige Fette (Fischthran, Leinöl, Rüböl oder Hanföl) mit verdünnter Kalilauge kocht. Weiche Kaliseife kann man leicht in harte Natronseife umwandeln, wenn man erstere in kochendem Wasser auflöst und Kochsalz (NaCl) hinzusetzt. Es bildet sich dann durch gegenseitige Zersetzung fettsaures Natrium, das sich ausscheidet und lösliches Chlorkalium (KaCl).

Kali- und Natronseifen sind in reinem Wasser und Alkohol vollkommen löslich und bilden schäumende Flüssigkeiten. Ihre reinigende Wirkung beim Waschen beruht darauf, dass sie durch viel Wasser in saure, sich niederschlagende fettsaure Salze und gelöst bleibendes freies Alkali zerlegt werden. Letzteres nimmt die Unreinigkeiten leicht weg und die sauren fettsauren Salze lösen Fett auf, beide wirken also reinigend auf Haut und Wäsche.

In kochsalzhaltigem Wasser ist Seife unlöslich. Setzt man zu einer heissen Seifenlösung eine hinreichende Menge von Kochsalz, so scheidet sich die Seife vom Wasser ab (Aussalzen) und kann nach dem Erkalten abgenommen, mit Löschpapier getrocknet und gewogen werden. Dieses Verhalten kann man benutzen, um die Güte der Seifen zu ermitteln.

Giesst man zu einer wässerigen Seifenlösung Kalkwasser oder ein gelöstes Kalksalz, oder hartes, an Kalksalzen reiches Wasser, so entsteht unlösliche Kalkseife (fettsaurer Kalk), die sich als Niederschlag ausscheidet und das Wasser milchig trübt. Deshalb kann hartes Wasser nicht zum Waschen gebraucht werden. Es wäre damit eine grosse Verschwendung von Seife verbunden.

Versetzt man eine warme Seifenlösung mit irgend einer erwärmten Säure, z. B. mit verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure etc., so wird die Seife zersetzt, das Metall Natrium oder Kalium verbindet sich mit der zugesetzten Säure, während die Fettsäuren (feste Stearin- und Palmitinsäure oder bei Schmierseife Oxalsäure) ausgeschieden werden. Da diese leichter als Wasser und zugleich in Wasser unlöslich sind, so sammeln sie sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit im geschmolzenen Zustande an und können nach dem Erkalten abgenommen und gewogen werden.[1])

[1]) Es gründet sich darauf eine Methode zur Fettbestimmung der Seifen.

Wird Kalkseife mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, so bildet sich Calciumsulfat (Gyps) unter Ausscheidung der Fettsäuren. Trennt man die flüssige Oelsäure von der Stearin- und Palmitinsäure durch Auspressen, so können letztere im reinen Zustand erhalten und zur Fabrikation der Stearinkerzen verwendet werden.

Zersetzung der Fette mit concentrirter Schwefelsäure. Lässt man concentrirte Schwefelsäure in grösseren Mengen (7—10 %) bei höherer Temperatur auf Fette einwirken, so werden dieselben unter Bildung von Glycerin-Schwefelsäure sowie von Sulfosäuren der Fettsäuren zerlegt. Diese Verbindungen zerfallen aber durch Behandlung mit kochendem Wasser in Glycerin, Schwefelsäure und Fettsäuren, wobei die Schwefelsäure und das Glycerin sich in Wasser lösen, während die Fettsäuren ungelöst abgeschieden werden.[1]) Letztere werden vermittelst überhitzten Wasserdampfes der Destillation unterworfen. Das gelbe, halbfeste Destillat, ein Gemenge von Stearinsäure, Palmitinsäure und Oleïnsäure, wird durch Pressen zwischen erwärmten Platten von der flüssigen Oelsäure befreit und die hinterbliebene feste Masse, ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure, zur Bereitung der Stearinkerzen verwendet. Nach dieser Methode scheidet man jetzt in den meisten Stearin-Fabriken die Fettsäuren aus Fetten (Abfällen aus Küchen und Schlachthäusern, Knochenfett, Cocosnussöl) ab.

Zersetzung der Fette mittelst gespannter Wasserdämpfe. Lässt man auf Fette überhitztes Wasser unter starkem Druck (10—12 Atmosphären) einwirken, so zerfallen sie unmittelbar in Glycerin und in Fettsäuren.

Dieses Verfahren, welches in Stearin-Fabriken ebenfalls zur Darstellung der Stearin- und Palmitinsäure verwendet wird, liefert ein sehr reines Glycerin (S. 138).

Bedeutung der Fette als Nahrungsstoffe für Menschen und Thiere (vergl. S. 267). Die kohlenstoffreichen Fette und die Kohlenhydrate bilden zusammen die „stickstofffreien Nahrungsstoffe" für den thierischen Organismus. Täglich nehmen die Menschen und die Thiere mit ihrer Nahrung ein bestimmtes Quantum Fett in sich auf. Die Fleischfresser ernähren sich vorzugsweise nur von Fett und Eiweissstoffen (Fleisch), und die Pflanzenfresser finden geringe Mengen von Fett in ihrem Futter, im Gras, Heu, Stroh, Rüben, Grünfutter etc.

Die Verdauung der Fette geschieht durch Mitwirkung des Bauch-

[1]) Um aus der wässerigen Flüssigkeit das Glycerin zu gewinnen, kocht man sie mit Kalk, filtrirt den gebildeten schwefelsauren Kalk ab und destillirt mit überhitztem Wasserdampf.

speichels und der Galle. Durch die Einwirkung der — in der Leber gebildeten und dem Darme zugeführten — Galle wird das Fett im Dünndarm in sehr feine Tröpfchen vertheilt und in eine Emulsion verwandelt, die leicht in das Blut übergeht. Ein anderer Theil des Fettes wird im Dünndarm durch ein im Bauchspeichel enthaltenes Ferment in Glycerin und Fettsäuren gespalten; letztere bilden unter Einwirkung der alkalischen Darmsäfte eine Art Seife, die löslich ist und mit dem Glycerin in das Blut übergeht.

Das dem Körper zugeführte Fett wird in erster Linie wieder zur Fettbildung verwendet; ein beträchtlicher Theil desselben gelangt aber in der Regel nicht zur Ablagerung, sondern wird in den Geweben durch die Thätigkeit der thierischen Zellen oxydirt und zu Kohlensäure und Wasser verbrannt, die durch Lunge und Haut (Ausathmung und Transpiration) an die Luft abgegeben werden. Die Fettzerstörung durch Verbrennung ist im thierischen Körper um so grösser, je weniger Kohlenhydrate vorhanden sind (S. 271). Je mehr Fette und Kohlenhydrate durch Oxydation verbrannt werden, je grösser der Stoffumsatz ist, desto mehr Kohlensäure wird ausgeathmet und um so mehr Sauerstoff wird aus der Luft aufgenommen. Die Menge des eingeathmeten Sauerstoffs und der ausgeschiedenen Kohlensäure, dann die Grösse des durch Lunge und Haut abgegebenen Wasserdampfes kann mit Hilfe des Pettenkofer'schen „Respirationsapparates" genau festgestellt und bestimmt werden. Es lässt sich daher mit diesem Apparate der Stoffumsatz im thierischen Körper, insbesondere der Umsatz an Fett und Kohlenhydraten leicht controliren.

Früher nahm man an, dass der eingeathmete Sauerstoff unmittelbar die Verbrennung (Oxydation) des Fettes und der Kohlenhydrate im Blute veranlasse und dass die Grösse des Stoffumsatzes von der Sauerstoffaufnahme abhängig sei. Jetzt ist aber nachgewiesen, dass die Zersetzung der verbrennlichen Körperbestandtheile nicht direkt durch den eingeathmeten Sauerstoff erfolgt, sondern durch die Thätigkeit der thierischen lebenden Zellen in den daraus gebildeten organisirten Geweben, vor Allem in den Muskeln, bewerkstelligt wird, in ähnlicher Weise, wie die Hefezellen bei der geistigen Gährung durch ihre Lebensthätigkeit Zucker in Weingeist und Kohlensäure zerlegen. Dem in die organisirten Gewebe übergegangenen Blute wird bei diesen thierischen Verbrennungen oder Stoffzersetzungen soviel Sauerstoff entzogen, als die zerfallenden Stoffe (Fette, Kohlenhydrate, Eiweisskörper) zu ihrer Oxydation oder zur Bildung ihrer Zersetzungsprodukte nothwendig haben. Mit dem Stoffumsatz steigt somit der Sauerstoffverbrauch im Körper, die Grösse der Kohlensäureausscheidung und die der Sauerstoffaufnahme durch die Lungen.

Bedenken wir, wie wenig fertig gebildetes Fett unsere pflanzen-

fressenden Thiere (Ochsen, Kühe etc.) in ihrem Futter täglich erhalten, welche grosse Quantitäten aber andererseits bei der Mastung derselben producirt und abgelagert oder für die Milcherzeugung verwendet werden, so ist einleuchtend, dass das Körperfett unmöglich allein vom Fett der Nahrung abstammen kann, sondern dass im Futter Stoffe vorhanden sein müssen, aus welchen im thierischen Organismus Fett gebildet wird. Bis jetzt besteht aber noch Meinungsverschiedenheit darüber, ob die Kohlenhydrate oder die Eiweissstoffe, oder — was wahrscheinlicher ist — beide zusammen bei der Fettbildung betheiligt sind. Schon früher (S. 269) wurde erwähnt, dass J. v. Liebig die Kohlenhydrate (Stärkemehl, Zucker etc.) als die wichtigste Quelle des thierischen Fettes betrachtete, die von ihm deshalb geradezu als Fettbildner bezeichnet wurden. Nach neueren Forschungen C. Voit's sollen aber nicht die Kohlenhydrate, sondern die Eiweissstoffe der Nahrung das alleinige Material für die Neubildung von Fett im thierischen Körper liefern und zwar jener Theil der gelösten Eiweissstoffe, welcher im Körper durch Oxydation zersetzt und unter Ausscheidung von Kohlensäure und Wasser in Harnstoff (Kreatin, Harnsäure etc.) und Fett gespalten wird. Aus 100 Theilen wasserfreiem Eiweiss sollen nach Henneberg durch Spaltung 33.5 Thle. Harnstoff und 51.4 Thle. Fett geliefert werden können, was aber jedenfalls zu hoch gegriffen ist:

$$\underset{\text{Eiweiss}}{2\,(C_{72}H_{112}N_{18}O_{22})} + 139\,O = \underset{\text{Harnstoff}}{18(CH_4N_2O)} + \underset{\text{Stearin}}{C_{57}H_{110}O_6} + 69\,CO_2 + 21\,H_2O$$

Der Harnstoff wird aus dem Blute durch die Nieren entfernt und mit dem Urin nach aussen abgeschieden,[1]) das neu entstandene, aus dem zersetzten Eiweiss stammende Fett wird mit dem aus dem Futter aufgenommenen Fett im Körper zum Theil verbrannt, zum Theil aber auch zur Vermehrung des Körperfettes oder zur Milchproduktion verwendet.

Die Voit'sche Annahme, dass das Eiweiss der Nahrungs- und Futtermittel das alleinige fettbildende Material für den thierischen Organismus sei, wird aber von verschiedenen Forschern auf Grund von Mastungsversuchen mit Schweinen und Hammeln bestritten (S. 270).

Diese Fütterungsversuche machen es sehr wahrscheinlich, dass wenigstens bei den genannten Pflanzenfressern nicht die Eiweissstoffe, sondern die Kohlenhydrate einen wesentlichen Antheil an der Fettbildung nehmen. Die Kartoffeln, welche bekanntlich die Hauptnahrung der Schweine bilden, sind (nach Abzug der Amide) so arm an stickstoffhaltigen Eiweiss-

[1]) Die Ausscheidung des Harnstoffs aus dem Blute findet in den Nieren so leicht und rasch statt, dass im normalen Blute sich höchstens Spuren davon finden, obgleich im Körper eines Ochsen täglich zuweilen 500 g Harnstoff und noch mehr gebildet werden.

körpern, dass diese wohl kaum allein zur Bildung des sämmtlichen abgelagerten Speckes ausreichen. Bedeutend grösser ist der Eiweissgehalt des Schweinefutters, wenn sie mit Kartoffeln und Buttermilch oder mit Kartoffeln und Roggenkleie gemästet werden.

Je mehr Fett ein Thier mit der Nahrung aufnimmt oder je mehr durch Zersetzung der Eiweissstoffe gebildet und je weniger im Körper verbrannt (umgesetzt) wird, desto mehr bleibt für den Fettansatz übrig. Da nun, wie wir bereits wissen (S. 271), die Kohlenhydrate das Fett vor der Verbrennung schützen, indem sie selbst anstatt des Fettes zerstört werden, so wird wenig Fett verbrennen, wenn durch die Nahrung so viel Kohlenhydrate aufgenommen werden, dass sie zur Unterhaltung des thierischen Verbrennungsprocesses ausreichend sind. In solchen Fällen kann fast alles producirte Fett zur Aufspeicherung im Körper oder zur Milchproduktion verwendet werden.

Aus diesen Betrachtungen erhellt einerseits die Wichtigkeit eiweissreicher Futterstoffe für die Mästung und für die Milchproduktion, andererseits folgt daraus aber auch, dass die Kohlenhydrate für die Fettbildung jedenfalls indirekt grosse Bedeutung haben. Reichliche Ernährung mit Kartoffeln, Mais, Brod, starker Biergenuss etc. begünstigt die Fettbildung, wenn die Nahrung zugleich eine genügende Menge Eiweiss enthält.

Durch Fette und Kohlenhydrate kann man aber auch bis zu einem gewissen Grade Eiweiss (Fleisch) sparen, indem diese Nahrungsstoffe den Eiweissumsatz herabsetzen, d. h. die Zersetzung der gelösten Eiweissstoffe verringern. Enthält unsere Nahrung oder das Futter der Thiere eine hinreichende Menge von Fett oder Kohlenhydraten, so ist zur vollkommenen und normalen Ernährung viel weniger Eiweiss (Fleisch) nöthig, als im entgegengesetzten Falle. Zur beträchtlichen Produktion und Ablagerung von Fleisch im Körper genügen deshalb Eiweissstoffe allein nicht, sondern es ist eine gleichzeitige Zufuhr einer bestimmten Menge von Fett oder Kohlenhydraten erforderlich. Mit einer relativ kleinen Menge fettreichen Fleisches von Mastthieren, oder mit wenig Eiweiss unter Zusatz von Fett und Kohlenhydraten, erzielt man hinsichtlich der Ernährung das Gleiche, als mit einer grossen Menge mageren Fleisches oder mit viel Eiweissstoffen ohne Fett und Kohlenhydraten. Durch fettfreies Fleisch (Eiweissstoffe) allein ist die Ernährung der Menschen oder Thiere nicht möglich, weil hierzu täglich eine so grosse Menge nöthig wäre, dass die Verdauungsorgane nicht im Stande wären, sie zu verarbeiten. Nimmt man bei Ausschluss von Kohlenhydraten und Fett die üblichen Portionen von magerem (fettfreiem) Fleische zu sich, so werden alle Eiweissstoffe desselben zersetzt und es bleibt kein Ueberschuss zur Aufspeicherung im Körper verfügbar. Ist mit dieser Ernährungsweise zugleich starke Bewegung oder körperliche An-

strengung verbunden, so wird nicht nur sämmtliches aus zersetztem Eiweiss hervorgegangene Fett, sondern auch ein Theil des abgelagerten Körperfettes verbrannt. In Folge dessen verliert der Körper an Gewicht und es tritt bald Fettverlust und Abmagerung ein. Auf diese Principien gründet sich die sog. Bantingkur gegen Korpulenz. Sobald man magere Fleischdiät streng einhält, Fette und Kohlenhydrate (Brod, Reis, Kartoffeln, Mehlspeisen, Bier etc.) ängstlich meidet und sich viel Bewegung macht, nimmt das Körpergewicht bald ab und der Leibesumfang verringert sich mehr und mehr. Bei den meisten Patienten tritt aber das alte Uebel auf's Neue ein, sobald sie wieder ihre frühere Lebensweise beginnen. Es scheint, dass bei der Korpulenz die angeborene Disposition eine grosse Rolle spielt. Menschen, die starke Neigung zur Fettleibigkeit haben, sind nicht immer starke Esser; eine Diät, bei der Andere mager bleiben, macht sie immer dicker und fetter.

Ein Körper wird aber auch mager und fettarm durch länger andauernden Hunger, durch schlechte ungenügende Ernährung, durch Krankheit u. s. w. In solchen Fällen zehrt der Körper zunächst von dem in bestimmten Geweben aufgespeichertem Fette, das als Reservenahrung dient, aber allmählich durch langsame Verbrennung verbraucht wird. Hat die Fettabnahme einen gewissen Grad erreicht, so wird auch der Eiweiss- (Fleisch-) Umsatz grösser und endlich tritt der Hungertod ein. Letzterer wird mithin nicht nur durch Noth und Entbehrung, sondern auch durch Krankheit herbeigeführt, wenn dem Körper nicht die nöthige Nahrung zugeführt werden kann.

Ist die Fettablagerung im Körper nicht allzu gross, so kann sie somit unter Umständen bei eintretenden Krankheiten oder bei mangelhafter, namentlich an Fetten und Kohlenhydraten armer Nahrung, als Reservematerial sehr nützlich sein. Ein fettreicher Körper erträgt den Hunger länger als ein fettarmer. Man erkennt dies am deutlichsten an winterschlafenden Thieren, die im Spätherbst sehr fett sind und mit diesem Fette grösstentheils ihren geringen Stoffverbrauch im schlafenden Zustande decken. Nach dem Winterschlaf (im Frühjahr) ist das in reichlicher Menge vorhanden gewesene Fett verschwunden. Auch die Raupe hat, bevor sie sich zur Puppe einspinnt, einen grossen Fettvorrath angehäuft, welcher während ihrer Metamorphose verbraucht wird.

Da die Fette und Kohlenhydrate durch die Thätigkeit der thierischen Zellen im Körper so leicht oxydirt und zu Kohlensäure und Wasser verbrannt werden, so bilden sie die wichtigsten Respirationsmittel und liefern das Hauptmaterial für die Erzeugung der thierischen Wärme. Wahrscheinlich sind sie in Folge dessen auch in erster Linie bei der Produktion der Muskelkraft betheiligt.

Wegen ihres bedeutenden Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes (75—78% Kohlenstoff und 10—12% Wasserstoff) erzeugen die Fette bei ihrer Verbrennung im thierischen Körper viel mehr Wärme als die Kohlenhydrate, und diese haben als Wärmeerzeuger wieder einen grösseren Werth als die Eiweisskörper.

1 kg Fett hat als wärmeerzeugendes Material ungefähr den gleichen Werth wie 2 kg Stärkemehl oder Zucker. Die Wärme, welche ein Mensch in seinem Körper durch Verbrennung der zugeführten Nahrungsstoffe, insbesondere des Fettes und der Kohlenhydrate in 24 Stunden producirt, würde — wenn sie im Körper bliebe und nicht nach Aussen abgegeben würde — hinreichen, die Körperwärme innerhalb dieser Zeit auf 85° C. zu erhöhen. Die im Laufe eines Jahres erzeugte Wärmemenge wäre ausreichend, um 200—250 Ctr. Wasser vom Gefrierpunkt bis zum Siedepunkt zu erhitzen. Diese bedeutende Wärmeproduktion ist zur Erhaltung des Organismus aller warmblütigen Geschöpfe absolut nöthig, weil dadurch Ersatz geliefert wird für jene Wärme, welche beständig aus dem Körper durch die Haut ausstrahlt und durch Wasserverdunstung an der Körperoberfläche und in den Lungen verbraucht wird.

Unter normalen Verhältnissen halten sich Wärmeverlust (Wärme-Ausgabe) und Wärmeerzeugung (Wärme-Einnahme) das Gleichgewicht, so dass das Blut eines erwachsenen gesunden Menschen stets nahezu eine gleichbleibende Temperatur von 37.5° C. zeigt.[1]) Eine vorübergehende geringe Steigerung der Temperatur wird durch Nahrungsaufnahme, Muskelarbeit, warme Bäder etc., eine kleine Temperatur-Verminderung durch Hungern, kalte Bäder, kalte Luft bewirkt. Wird das normale Gleichgewicht zwischen Wärmeproduktion und Wärmeausgabe in der Weise gestört, dass eine merkliche Steigerung der Körperwärme über die normale Temperatur (etwa auf 39—40°) erfolgt, so ist dies das sicherste Symptom eines eingetretenen Fiebers; steigt während eines Fiebers die Blutwärme bis auf 44°, so ist der Tod zu erwarten.[2]) Absolute Enthaltung von Nahrung vermindert naturgemäss die Wärmeerzeugung; hauptsächlich im Anfang und kurz vor dem Hungertode findet eine erhebliche Temperaturabnahme statt. Auch gibt es verschiedene Stoffe, welche dem Organismus zugeführt dessen Eigenwärme herabsetzen und temperaturvermindernd wirken, wie Chinin, Alkohol, Chloral u. a.

---

[1]) Die Vögel besitzen die höchste Körperwärme (39.4—43.9° C.), bei den Säugethieren schwankt sie zwischen 35.5 und 40.5° C.

[2]) Man ermittelt die Körperwärme am besten mittelst eines in $^1/_{10}$° eingetheilten Thermometers (Therm. für ärztl. Zwecke), dessen Kugel man in die Achselhöhle brin und nach 10—12 Minuten den Temperaturgrad abliest.

Im gesunden Zustande besitzt der Körper der Menschen und der Warmblüter die Fähigkeit, die Wärme so zu reguliren, dass bei gesteigertem Wärmeverlust auch die Wärmeproduktion in dem Maasse vergrössert wird, dass die normale Körperwärme constant bleibt. So ist z. B. in einem kalten Raume, im kalten Klima, im Winter, wo der Wärmeverlust nach aussen bedeutend ist, der Stoffumsatz und die Wärmeproduktion grösser, als in einem wärmeren Raume, in heissen Ländern und in der warmen Jahreszeit. Aufenthalt in kalter Luft oder kalte Bäder vermehren den Stoffumsatz und damit auch die Kohlensäureausscheidung und Sauerstoffaufnahme. Je mehr Wärme aber erzeugt werden soll, desto mehr Brennmaterial (Fett und Kohlenhydrate) muss dem Körper zugeführt werden. Es ist daher leicht erklärbar, warum wir im Sommer weniger Nahrung zu uns nehmen, als im Winter und warum wir in der kälteren Jahreszeit und im kalten Klima vorzugsweise fettreiche Speisen lieben, in heissen Ländern und im Sommer dagegen mit Vorliebe Kohlenhydrate (Reis, Mais, Kartoffeln, Mehlspeisen u. s. f.) geniessen, die weniger Wärme geben. Es ist bekannt, welche Menge von Speck oder Butter der Nordländer zu sich nimmt, während der Südländer hauptsächlich von Reis, Mais u. dergl. lebt.

Aehnlich wie die Kälte, nur schwächer, wirkt auf den Stoffwechsel die Reizung der Haut durch Salzlösungen (Soolbäder und Seebäder).

Den grössten Einfluss auf den Stoffwechsel und Stoffverbrauch hat aber die Muskelthätigkeit. C. Voit hat nachgewiesen, dass merkwürdiger Weise selbst bei der angestrengtesten Muskelthätigkeit und Arbeit die Zersetzung von Eiweissstoffen nicht grösser ist als in der Ruhe, dass dagegen bei angestrengter Arbeit, bei starker Bewegung, beim Bergsteigen, Holzmachen, bei einem Schnellläufer u. dergl. die Verbrennung des Fettes und der Kohlenhydrate bedeutend grösser ist als bei einem ruhenden, nicht arbeitenden Individuum. Diesem erhöhten Stoffumsatz entsprechend nimmt ein Arbeiter auch mehr Sauerstoff auf, athmet mehr Kohlensäure aus, producirt mehr Wärme und verdunstet durch Haut und Lunge eine grössere Quantität Wasser, als im Ruhezustande. Durch diese gesteigerte Wasserverdunstung und durch die reichlichere Wärmeausstrahlung des Körpers wird aber ein Theil der producirten Wärme wieder absorbirt und die Körperwärme regulirt.

Aus Obigem folgt, dass ein Mensch bei starker Arbeit nicht mehr Eiweissstoffe (Fleisch etc.) braucht als im Lehnstuhle, dass er dagegen bei körperlicher Anstrengung dem Körper viel mehr stickstofffreie Nahrungsstoffe (Fett oder Kohlenhydrate) zuführen muss, als im Ruhezustande.

Bei allen jenen Menschen und Thieren, die längere Zeit hindurch schwere Arbeit verrichten und während dieser Zeit ungenügend Fett oder Kohlenhydrate erhalten, wird man die Beobachtung machen, dass der Fett-

vorrath im Körper sich bald verringert und Fettverarmung eintritt. Es müssen deshalb bei körperlicher Arbeit vorzugsweise solche Nahrungsstoffe verwendet werden, welche reich an Fett oder Kohlenhydraten sind, wie Speck, Butter, Schmalz, fette Mehlspeisen, Brod, Bier u. s. f. Es sei nur daran erinnert, wie viel Schmalz die süddeutschen Bauernknechte während der Ernte zu den Nudeln oder den Schmarren beigebacken erhalten. Ein Holzknecht im bayrischen Gebirge nimmt nicht selten wöchentlich 4 bis 5 Pfund Schmalz in Form von Schmarren etc. zu sich. Gemsjäger versehen sich bei mehrtägigen Touren nicht mit eiweissreichen Nahrungsstoffen, wie Käse, Eier, Fleisch, sondern vorzugsweise mit Speck und lassen sich etwa noch aus Mehl und Schmalz Schmarren bereiten. Bei den enormen Anstrengungen würden diese ohnehin nicht fetten Leute bald den Fettvorrath in ihrem Körper verloren haben, wenn sie nicht für reichliche Zufuhr von Fett und Kohlenhydraten Sorge trügen. Den Verlust an Körper-Eiweiss ersetzen sie wieder durch die Eiweissstoffe im Mehl, Brod, in der Milch, im Topfenkäs etc.

Während des Schlafes ist bei Menschen wie bei Thieren der Stoffwechsel und darum auch die Kohlensäureproduktion und der Sauerstoffverbrauch viel geringer als im wachen Zustande. Bei den im Winter schlafenden Thieren (Fledermaus, Igel, Murmelthier, Hamster u. a.) nimmt der Verbrennungsprocess (die Einathmung von Sauerstoff und die Ausathmung von Kohlensäure) so bedeutend ab, dass deren Körperwärme während des tiefsten Schlafes nur wenig die Temperatur ihrer Umgebung übertrifft.

Im jugendlichen Körper ist der Stoffumsatz grösser als bei Erwachsenen; mit dem Greisenalter nimmt der Stoffumsatz und die Wärmeproduktion beträchtlich ab.

Mit Hilfe dieser Ernährungsgesetze lassen sich noch manche andere Erfahrungen erklären. Jeder Landwirth weiss, dass Mastvieh und Milchvieh, welches viel Fett oder Milch erzeugen soll, nicht arbeiten darf. Es muss vor jeder starken Bewegung und Muskelanstrengung gehütet werden, denn je ruhiger das Thier ist, desto weniger Fett wird zerstört, desto mehr kann sich im Körper ansetzen. Gänse und Hühner werden deshalb in kleinen Ställen gemästet, in denen sie sich kaum bewegen können. Ruhige und träge Thiere eignen sich zur Mästung weit besser als muntere und lebhafte Thiere. Ein Schwein, das immer hin und her läuft, wird bei gleichem Mastfutter nicht so fett, als ein ruhiges Thier. In einem warmen Stalle werden ferner Mastthiere schneller fett als in einem kalten Raume; im Sommer ist bei demselben Futter der Fettansatz grösser als im Winter.

Anhang zu den Fetten.

Vegetabilische Wachsarten.

Die vegetabilischen Wachsarten, welche in ihrem Aussehen, in der Härte und Schmelzbarkeit dem Bienenwachse sehr ähnlich sind, haben sowohl in ihrem allgemeinen Verhalten als auch hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung viel Aehnlichkeit mit den Fetten.

Sie sind ebenso verbreitete Pflanzenbestandtheile, als Fette, kommen aber meistens nur in sehr geringer Menge im Pflanzenkörper vor. Man findet Wachs gewöhnlich als dünnen glänzenden Ueberzug an der Oberhaut (Epidermis) der Blätter und Früchte.

Der glänzende dünne Ueberzug bei den Aepfeln, Citronen und anderen Früchten, der weissliche oder bläuliche Reif oder Duft der Pflaumen, der Kohlblätter, der Nadeln vieler Coniferen, der Blätter vieler Gräser, besteht aus vegetabilischem Wachs. Etwas dicker sind die Wachsüberzüge an der Hauswurz (Sempervivum tectorum) und an mehreren Cacteen. Wahre Wachskrusten finden sich an den Früchten und Blättern verschiedener tropischer Pflanzen; der Stamm der Wachspalme (eine der grössten Palmen, die auf den Cordilleren Neugranadas bis 10 000 Fuss hinaufsteigt) ist von einer etwa 6 mm dicken Wachskruste überzogen, die abgeschabt werden kann.

Die Frage, wie das Wachs in den Pflanzen gebildet wird, lässt sich noch nicht mit Bestimmtheit beantworten.

Nach de Bary entsteht das Wachs im Innern der Zellen und wandert erst später in die Zellwand ein (Wachssecretion). Karsten dagegen nimmt an, dass der Wachsüberzug unmittelbar durch Umwandlung der Cuticula hervorgeht, die ihrerseits wieder durch allmähliche Metamorphose von Zellstoff erzeugt wird. Für die Entstehung des Wachses durch Umwandlung und Spaltung der Cellulose oder anderer Stoffe, die aus dem Zellinhalte in die Membran gelangen, spricht der Umstand, dass das Wachs stets in der Membran der Epidermis, nicht im Zellsafte enthalten ist. Jedenfalls aber werden beim Uebergang der Cellulose in Wachs zahlreiche Zwischenprodukte gebildet.

Chemische Zusammensetzung und Eigenschaften des Pflanzenwachses.

Die vegetabilischen Wachsarten bestehen wie die Fette vorwiegend aus Glyceriden, also aus ätherartigen Verbindungen von Fettsäuren mit Glycerin. Sie gehören wie die Fette zur chemischen Gruppe der zusammengesetzten Aether oder Ester.

Am häufigsten scheint von den Fettsäuren Palmitinsäure vorzukommen; es wurde aber auch Stearinsäure, Oleïnsäure und Laurostearinsäure aufgefunden, die theils frei, theils an Glycerin gebunden, im vegetabilischen Wachse vorkommen.

Alle Pflanzenwachse sind mehr oder weniger gefärbt (gelblich, gelblichgrün, aschgrau), sie können nicht gebleicht werden, besitzen die Härte und den Glanz des Bienenwachses, werden in gelinder Wärme weich und knetbar, brennen mit leuchtender Flamme, sind leichter als Wasser und darin unlöslich, in kaltem Weingeist nur wenig, in siedendem Alkohol dagegen ziemlich leicht löslich und scheiden sich beim Erkalten der Lösung zum grössten Theile wieder aus. Von Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol etc. werden sie ebenso leicht gelöst wie die Fette.

Die wichtigsten wachsliefernden Pflanzen.

In Europa haben wir keine Pflanze, die zur Wachsgewinnung geeignet ist, dagegen gibt es in Südamerika, in Afrika und Asien Gewächse, deren Wachs bereits im Handel vorkommt. Wir wollen nur die wichtigsten vegetabilischen Wachssorten kurz erwähnen. Unter allen Sorten von Pflanzenwachs bildet das „Japanesische Wachs" den wichtigsten Handelsartikel. Es kommt in grosser Menge von Japan über London in den europäischen Handel.

Man gewinnt es aus den Samen eines in China und Japan einheimischen, aber auch in Ostindien cultivirten Baumes (Rhus succedanea) durch Auspressen in der Wärme. Die Samen geben 25 % Wachs von blassgelber Farbe, das etwa um die Hälfte billiger ist als das Bienenwachs und entweder als solches oder gemengt mit letzterem gegenwärtig viel zur Bereitung von Wachsstreichhölzern und zur Fabrikation von gegossenen Wachskerzen verwendet wird.

Ein anderes vegetabisches Wachs kommt unter dem Namen Carnaubawachs seit einigen Jahren in grossen Mengen aus Brasilien über London in den europäischen Handel. Es stammt von einer schönen Fächerpalme, der Carnaubapalme (Copernica cerifera), die in Brasilien vorkommt und grosse dicht geschlossene Wälder bildet. Die Blätter dieser Palme sind auf der oberen und unteren Seite mit einer dünnen Wachsschicht überzogen, die durch Abschütteln von den abgeschnittenen Blättern getrennt und über freiem Feuer oder in kochendem Wasser zusammengeschmolzen wird.

Diese Wachssorte ist gereinigt von blassgrünlichgelber Farbe, hart, spröde, geruch- und geschmacklos, und zeichnet sich durch hohen Schmelzpunkt (84 ° C.) aus. Sie wird in Brasilien zur Kerzenbereitung, in Europa zur Herstellung von Wachsfirnissen an Stelle des Bienenwachses, ferner zum Glänzendmachen des Sohlleders (Schuhmacherwachs) verwendet.

Das Palmwachs stammt von den Stämmen der auf den höchsten

Cordilleren Neugranadas vorkommenden Wachspalme (Ceroxylon andicola). Die Rinde dieser grossen und schönen Palme ist, wie schon oben erwähnt, von einer etwa 6 mm dicken Wachskruste überzogen, die abgeschabt durch Zusammenschmelzen über freiem Feuer in eine compakte Masse verwandelt und durch Umschmelzung in Wasser gereinigt wird. Jeder Baum soll etwa 25 Pfd. Wachs geben.

Es hat eine gelbliche Farbe, kommt aber bei uns nur selten im Handel vor.

Alles Wachs, was in Europa gewonnen wird, ist ein Secret der Bienen, das sie zum Bauen ihrer Waben verwenden und unter den Bauchringeln ausschwitzen.

Das Bienenwachs hat bezüglich seiner Zusammensetzung zwar auch viel Aehnlichkeit mit den Fetten, steht denselben aber doch nicht so nahe, als die vegetabilischen Wachsarten. Es ist ein Gemenge von Cerotinsäure und Palmitinsäure-Myricyläther. Die Cerotinsäure ist in kochendem Weingeist löslich, lässt sich aus dem Wachs leicht ausziehen und von Palmitinsäure-Myricyläther trennen, der in Alkohol unlöslich ist.

Das Bienenwachs ist noch reicher an Kohlenstoff als das Fett; es enthält im Mittel

Kohlenstoff . . .	81.38 %
Wasserstoff . . .	13.28 %
Sauerstoff	5.34 %
	100.00

Um es zu gewinnen, presst man den Honig aus den Bienenwaben aus und schmilzt den Rückstand in kochendem Wasser. Es ist hell- oder dunkelgelb gefärbt, wird unter dem Einfluss der Luft und der Sonne oder durch Chlor gebleicht und ist dann von weisser Farbe. In der Kälte ist es spröde, erweicht bei 30 °, lässt sich in der Hand kneten und schmilzt bei 62—63 ° C. In Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, fetten Oelen ist es leicht löslich, im Alkohol löst sich nur der eine Bestandtheil, die Cerotinsäure, der unlösliche Theil besteht aus Palmitinsäure-Myricyläther.

Das beste Bienenwachs kommt aus der Türkei und den Donauländern. Auch Norddeutschland, besonders die Lüneburger Haide, liefert gute Sorten, während das süddeutsche wenig geschätzt ist. Viel Wachs kommt aus Amerika zu uns.

In neuerer Zeit wird gelbes Bienenwachs häufig mit Fichtenharz verfälscht. Selbst die kleinsten Mengen von Fichtenharz lassen sich leicht auf folgende Weise erkennen: 5 g des zu untersuchenden Wachses werden in einem Kolben mit der 4 bis 5fachen Menge roher Salpetersäure von 1.32 bis 1.33 spec. Gew. zum Sieden erhitzt und eine Minute lang darin erhalten; hierauf fügt man ein gleiches Volumen kaltes Wasser und unter Umschütteln dann so viel Ammoniak

hinzu, bis die Flüssigkeit stark danach riecht. Giesst man dann die alkalische Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Wachs in ein cylindrisches Gefäss, so besitzt dieselbe bei reinem Wachs nur eine gelbe Farbe, bei Wachs dagegen, welches mit Harz verfälscht ist, eine mehr oder minder intensive rothbraune Färbung.

Nach der Ansicht C. Voit's sollen die Bienen das Material für die Wachsbildung aus den Eiweissstoffen erhalten, die sie aus dem Blüthenstaub (Pollen) aufnehmen und in ihrem Körper zersetzen. Thatsache ist, dass man durch eine Mischung von 1 Theil Hühnerei und 2 Theilen Kandiszucker die Bienen zu einer überaus grossen Wachsproduktion veranlassen kann. Man hat beobachtet, dass bei dieser Fütterung 1000 Stück Bienen täglich 12 g Wachs lieferten.

Zufolge der Versuche von Gundelach und Berlepsch, dann von W. v. Schneider soll aber das im Blüthenstaub enthaltene Eiweiss lange nicht für die producirte Wachsmenge genügen; die Mehrzahl der Forscher bekennt sich deshalb zu der Ansicht Liebig's, nach welcher das Wachs der Bienen in ihrem Körper aus Zucker erzeugt wird, den sie aus dem Nektar der Blumenkronen aufnehmen. Seitdem aber Hoppe-Seyler nachgewiesen hat, dass die Bestandtheile des Bienenwachses, namentlich die Cerotinsäure schon fertig gebildet in den Pflanzen vorkommen, kann auch die Ansicht vertreten werden, dass die Bienen in ihrem Körper überhaupt kein Wachs erzeugen, sondern dasselbe schon durch ihre Nahrung aufnehmen.[1])

II. Verbindungen aus der Klasse der aromatischen Körper oder der Benzol-Derivate.

Die Körper, mit denen wir es jetzt zu thun haben, sind zum grössten Theil Produkte, die sich bei der trockenen Destillation vieler organischer Substanzen, insbesondere des Holzes und der Steinkohlen bilden und im Holz- oder Steinkohlentheer enthalten sind, oder auf chemischem Wege aus Steinkohlentheer dargestellt werden. Weitaus die meisten aromatischen Verbindungen sind daher Zersetzungsprodukte oder künstlich erzeugte organische Stoffe, die zum Theil grosse Bedeutung für die Technik haben. Von den bisher bekannten Verbindungen treten nur einige als Bestandtheile gewisser Pflanzen und Pflanzenstoffe, namentlich der ätherischen (aromatischen) Oele und Harze auf.

---

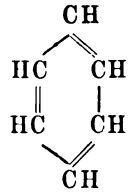
[1]) Die aus den Futterstoffen mit Aether extrahirbaren Substanzen bestehen nach Hoppe-Seyler zum grössten Theil aus Cerotinsäure und wachsartigen Körpern und enthalten nur wenig Fett.

Von den Fettkörpern oder Sumpfgas- (Methan-) Derivaten unterscheiden sich diese Verbindungen zunächst schon durch ihren relativ grösseren Kohlenstoff- und geringeren Wasserstoffgehalt; es gibt keine aromatische Verbindung, die weniger als 6 Atome Kohlenstoff enthält.

Die Bezeichnung „aromatische" Verbindungen rührt davon her, dass viele derselben sich durch aromatischen Geruch auszeichnen und mehrere von ihnen auch Bestandtheile gewisser aromatischer (ätherischer) Oele bilden.

Wie aus dem Sumpfgase oder Methan CH_4 und dessen homologen Kohlenwasserstoffen die Fettkörper sich ableiten lassen, können alle aromatischen Verbindungen als Abkömmlinge (Derivate) des Benzols C_6H_6 betrachtet werden, aus welchem sie durch Vertretung von einem oder mehreren Wasserstoffatomen durch andere Elemente oder durch zusammengesetzte Radicale (Atomgruppen) entstehen.

Schon S. 90 wurde erwähnt, dass im Benzolmolecül (Benzolkern) die 6 Kohlenstoffatome sehr wahrscheinlich eine geschlossene ringförmige Kette bilden, indem sie abwechselnd durch je eine oder je zwei ihrer Affinitäten mit einander verbunden sind (Benzoltheorie von Kekulé). Die Struktur- oder Constitutiosformel dieses Benzolkernes kann durch folgende Darstellung verdeutlicht werden:



Diese ringförmige Gruppirung, in welcher jedes Molecül mit dem folgenden und das letzte wieder mit dem ersten verbunden ist, scheint eine charakteristische Eigenthümlichkeit aller aromatischen Verbindungen zu sein, im Gegensatz zu den Fettkörpern, bei welchen die Molecüle offene Ketten bilden und entweder geradlinig in einer Richtung oder strahlenförmig nach mehreren Richtungen an einander gelagert sind.

Zufolge dieser Constitution sind in den aromatischen Verbindungen die Kohlenstoffatome dichter an einander gelagert, sie besitzen deshalb eine grössere Beständigkeit und werden durch Einwirkung chemischer Agentien schwieriger zersetzt, als die Fettkörper.

Wie mannigfaltig die aromatischen Körper sind, welche sich vom Benzol C_6H_6 ableiten lassen, geht aus folgenden Betrachtungen hervor:

1. Wird im Benzol der Wasserstoff durch einwerthige Alkoholradicale (Kohlenwasserstoffradicale) z. B. durch Methyl CH_3 ersetzt, so entstehen die homologen Kohlenwasserstoffe des Benzols:

C_6H_6	$C_6H_5.CH_3$	$C_6H_4.(CH_3)_2$	$C_6H_3.(CH_3)_3$	
Benzol	Methylbenzol oder Toluol	Dimethylbenzole oder Xylole	Trimethylbenzole oder Cumole	u. s. w.

Tritt an Stelle von Wasserstoff das Alkoholradical Aethyl C_2H_5, so entsteht aus dem Benzolkern das Aethylbenzol $C_6H_5.C_2H_5$; durch Eintritt von Propyl C_3H_7 an Stelle des Wasserstoffs bildet sich Propylbenzol $C_6H_5.C_3H_7$; durch Substitution von 2 Wasserstoffatomen durch Methyl und Propyl entsteht Methylpropylbenzol oder Cymol

$$C_6H_4.CH_3.C_3H_7 = C_{10}H_{14},$$

ein Bestandtheil des römischen Kümmelöls.

2. Durch Eintritt der Gruppe Hydroxyl (HO) an die Stelle von einem oder mehreren Wasserstoffatomen im Benzol entstehen Derivate, welche man Phenole nennt — aromatische Verbindungen, die theils den Charakter von Alkoholen, theils den von Säuren besitzen, sich aber von den eigentlichen Alkoholen dadurch unterscheiden, dass sie durch Oxydation weder Aldehyde noch Säuren bilden:

$C_6.H_5.OH$	$C_6H_4.(OH)_2$	$C_6H_3.(OH)_3$
Monoxybenzol (Phenol)	Dioxybenzole (Brenzkatechin)	Trioxybenzole (Pyrogallussäure)

3. Mit den Phenolen isomerisch sind die eigentlichen aromatischen Alkohole, die aus den homologen Benzolkohlenwasserstoffen nicht durch Vertretung des Wasserstoffs im Benzolkern, sondern durch Vertretung von einem oder mehreren Wasserstoffatomen der Alkoholradicale oder Seitenketten (Methyl-, Aethylgruppen etc.) durch Hydroxyl entstehen. So bildet sich

aus	$C_6H_5.CH_3$ Methylbenzol	$C_6H_5.CH_2.OH$ Benzylalkohol
aus	$C_6H_4.(CH_3)_2$ Dimethylbenzol	$C_6H_4.CH_3.CH_2OH$ Tolylalkohol.

Die aromatischen Alkohole verhalten sich genau so wie die Alkohole der Fettkörper und liefern durch Oxydation sowohl Aldehyde als Säuren.

4. Wird der Wasserstoff in den Benzolwasserstoffen durch CHO ersetzt, oder werden aus den aromatischen Alkoholen die 2 Atome Wasserstoff des mit dem Hydroxyl verbundenen Kohlenwasserstoffs durch Oxydation entfernt, so entstehen die aromatischen Aldehyde, z. B.

$C_6H_5.CHO$ = Benzaldehyd oder Bittermandelöl,

$C_6H_4.CH_3.CHO$ = Toluylaldehyd.

5) Tritt an Stelle der Wasserstoffatome der Benzolwasserstoffe die Carboxylgruppe COOH oder CO_2H, oder werden in den aromatischen Alkoholen die 2 Atome Wasserstoff des mit dem Hydroxyl verbundenen Kohlenwasserstoffs durch 1 At. Sauerstoff ersetzt, so entstehen die aromatischen Säuren, z. B.

$C_6H_5.COOH$	$C_6H_4.CH_3.COOH$
Benzoësäure	Toluylsäuren.

6. Wird im Benzol oder seinen homologen Kohlenwasserstoffen der Wasserstoff durch die Halogene Cl, Br, J vertreten, so erhält man die Halogenderivate, wie z. B.

C_6H_5Cl	$C_6H_4Cl_2$	$C_6H_3Cl_3$
Monochlorbenzol	Dichlorbenzol	Trichlorbenzol
C_6H_5Br	$C_6H_4Br_2$	$C_6H_3Br_3$
Monobrombenzol	Dibrombenzol	Tribrombenzol. u. s. w.

7. Durch Einwirkung von kalter concentrirter oder rauchender Salpetersäure wird im Benzol und in allen Benzolderivaten der Wasserstoff leicht durch die Nitrogruppe NO_2 vertreten, wodurch Verbindungen entstehen, die man Nitrokörper (Nitroderivate) nennt.

C_6H_6	+	NO_3H	=	$C_6H_5NO_2$	+	H_2O
Benzol		Salpetersäure		Nitrobenzol		Wasser.

Durch Einwirkung reducirender Agentien, zumal von alkoholischer Kali- oder Natronlauge auf die Nitroverbindungen der Benzolderivate entstehen die theoretisch interessanten Azoverbindungen (Azoderivate), welche 2 Benzolreste (C_6H_5) enthalten, die durch Stickstoff verbunden sind, z. B. Azobenzol $(C_6H_5)_2N_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_5$.

8. Werden Benzolkohlenwasserstoffe mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure vermengt, so tritt an die Stelle von Wasserstoff leicht die Sulfogruppe SO_3H, wodurch die Sulfosäuren der Benzolkohlenwasserstoffe gebildet werden, z. B.

$C_6H_5.SO_3H$	$C_6H_4(SO_3H)_2$
Benzolsulfosäure	Benzoldisulfosäure.

9. Durch Ersetzung von Wasserstoff in Benzolkohlenwasserstoffen durch die Amidogruppe NH_2 entstehen die Amidoverbindungen oder die Amidoderivate des Benzols, z. B.

$C_6H_5.NH_2$	$C_6H_4(NH_2)_2$
Amidobenzol oder Anilin.	Diamidobenzol u. s. w.

Endlich können aromatische Verbindungen auch durch direkte Vereinigung zweier oder mehrerer Benzolkerne oder durch Vermittelung anderer Kohlenstoffatome entstehen.

So bildet sich das Diphenyl, $C_{12}H_{10} = C_6H_5 . C_6H_5$, durch Vereinigung von 2 Benzolkernen unter Austritt von Wasserstoff; das Naphtalin, $C_{10}H_8$, durch Vereinigung von 2 Benzolmolecülen unter Austritt von 2 CH_2.

Nach diesen allgemeinen Betrachtungen über die Constitution der aromatischen Verbindungen gehen wir zur Beschreibung der praktisch wichtigsten über.

Erste Gruppe:
Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe
(aromatische Kohlenwasserstoffe).

Das Benzol und seine homologen Kohlenwasserstoffe bilden sich bei der trockenen Destillation der Harze, des Holzes, der Steinkohlen und vieler anderer organischer Substanzen.

Einige Benzolkohlenwasserstoffe, z. B. Cymol und Styrol, bilden Bestandtheile gewisser ätherischer Oele und Harze.

Werden organische Stoffe der trockenen Destillation unterworfen, so entweichen zuerst die kohlenstoffarmen, aber wasserstoffreichen Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe, bei höherer Temperatur bilden sich dann die kohlenstoffreichen und wasserstoffarmen Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe (das Benzol und seine homologen Kohlenwasserstoffe), später durch Einwirkung noch höherer Temperatur entstehen immer kohlenstoffreichere und wasserstoffärmere Verbindungen, wie Naphtalin und Anthracen, bis endlich blosse Kohle zurückbleibt. Auf diesen chemischen Zersetzungen beruht die Verkohlung aller organischen Substanzen.

Das Benzol und seine homologen Kohlenwasserstoffe werden fast ausschliesslich aus dem dickflüssigen, stark riechenden, schwarzen Steinkohlentheer abgeschieden, den man in grosser Menge bei der Gasbereitung in den Gasfabriken als Nebenprodukt gewinnt.[1]) Ein kleiner Theil

[1]) Ausser Theer erhält man bei der trockenen Destillation der Steinkohlen bekanntlich noch Ammoniakwasser (zur Zeit die wichtigste Quelle für Ammoniaksalze), Leuchtgas und Kohle (Cooks), die im Rückstand bleibt. Das mit Kalk und Eisenoxyd gereinigte Leuchtgas, das wir als künstliches Licht benutzen, besteht aus einem Gemenge verschiedener brennbarer Gase: aus schwerem Kohlenwasserstoffgas (Aethylen), Butylen, Benzoldämpfen, Wasserstoffgas, Sumpfgas, Kohlenoxydgas u. a.

Im Durchschnitt erhält man aus 100 Theilen Steinkohlen 5 Theile Theer. England liefert jährlich ca. 130 Mill., Frankreich und Deutschland je 35—40 Mill., Belgien 10 Mill. kg Steinkohlentheer.

des erzeugten Steinkohlentheers findet direkte Verwendung zum Anstreichen von Holz und Eisenwaaren, zur Herstellung von Dachpappen, als Wundbalsam für Bäume und speciell für Obstbäume, um das Vernarben der vorher gut gereinigten Wunden zu befördern und die Pilzbildung und das Faulen derselben zu verhüten. Im Walde wird Theer zur Anlage von Theerringen als Mittel gegen Raupenfrass benutzt.[1])

Weitaus die grösste Menge des producirten Steinkohlentheers wird jedoch in chemischen Fabriken als Rohmaterial zur Darstellung der verschiedensten Produkte, insbesondere der prächtigen Theerfarbstoffe (Benzol- oder Anilin-, Naphtalin-, Phenol- und Anthracenfarbstoffe) benutzt, welche innerhalb verhältnissmässig weniger Jahre in Färbereien und Druckereien allgemeine Verwendung gefunden haben (Theerindustrie).

Von der Bedeutung der Theerfarben-Industrie, die erst von Anfang der sechziger Jahre datirt, kann man sich einen Begriff machen, wenn man bedenkt, dass der Werth der 1878 producirten Theerfarben sich beziffert:

in Deutschland	auf	40	Mill.	Mark ($^4/_5$ exportirt)
„ England	„	9	„	„
„ Frankreich	„	7	„	„
„ der Schweiz	„	7	„	„
		63	Mill.	Mark.[2])

Der Steinkohlentheer ist ein Gemenge sehr zahlreicher Körper, deren Siedepunkte von 80° C. aufwärts bis zu 400° C. liegen. Den Hauptbestandtheil bilden die flüssigen und festen aromatischen Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylol, Cumol, Naphtalin, Anthracen etc.), dann Anilin und andere flüchtige organische Basen, ferner alkoholartige Körper, wie Phenol und Kresol, und verschiedene andere Stoffe. Durch den Reichthum an aromatischen Kohlenwasserstoffen unterscheidet sich der Steinkohlentheer wesentlich von Holz-, Braunkohlen- und Knochentheer.

Wird Theer destillirt, so erhält man Anfangs das leichte Steinkohlentheeröl, ein fast farbloses, auf Wasser schwimmendes Oel, welches

---

[1]) Steinkohlentheer ist auch ein Mittel, um junge Pflanzen vor Beschädigungen durch Schnecken, Ameisen und andere Insekten zu schützen. Man mischt zu diesem Zwecke Gartenerde etc. in dem Maasse mit Theer, dass der letztere etwa 4 % beträgt und umgibt mit diesem Gemisch jede Pflanze in einer Schicht von 2 cm Dicke und 25 cm Ausdehnung. — Häufig ist Steinkohlentheer mit grossem Erfolg gegen die Beschädigung der Nadelholzpflanzen (Fichten-, Weisstannen- und Föhrenpflanzen) durch Abäsen (Verbeissen) der Rehe in der Weise in Anwendung gekommen, dass man die Gipfel der Pflanzen leicht damit bestrichen hat. (Forst- u. Jagdztg. 1881, S. 10.)

[2]) R. Biedermann, technisch-chemisches Jahrbuch 1881.

die leichtflüchtigeren Bestandtheile des Theers, insbesondere Benzol, Toluol, Xylole und Trimethylbenzole enthält. Später, wenn die Temperatur 180° erreicht hat, destillirt das schwere Steinkohlentheeröl über, welches im Wasser untersinkt und hauptsächlich aus Phenol (Carbolsäure), Kresol, Anilin und Naphtalin besteht; bei noch höherer Temperatur (ca. 250°) erhält man ein Destillat (sog. Anthracenöl), das vorzugsweise die festen Kohlenwasserstoffe: Diphenyl, $C_{12}H_{10}$, Acenaphten, $C_{12}H_{10}$, Anthracen, $C_{14}H_{10}$, Pyren, $C_{16}H_{10}$ u. a. enthält. Man setzt die Destillation so lange fort, bis der Kesselinhalt ungefähr eine Temperatur von 400° erreicht.

Der im Kessel verbleibende Rückstand (Schwarzpech) wird in Frankreich und Belgien mit Kohlenkleie etc. vermischt zur Fabrikation von Briquettes verwendet, oder er wird mit Kalk oder Sand gemengt als künstlicher Asphalt zur Herstellung des Asphaltpflasters benutzt, oder auch zur Firniss- und Lackfabrikation gebraucht.

100 Theile Steinkohlentheer liefern durchschnittlich: 5—8 % Leichtöl, 26—30 % Schweröl, 8—10 % Anthracenöl und 50—55 % Schwarzpech. Aus dem Leichtöl wird durch weitere Verarbeitung das Benzol, Toluol (und Xylol), aus dem Schweröl das Phenol und das Naphtalin, aus dem Anthracenöl das Anthracen abgeschieden.

I. Benzol (Benzin), C_6H_6,

ist ein Bestandtheil des Steinkohlentheers und wird im Grossen aus dem leichten Steinkohlentheeröl abgeschieden.

Zu diesem Zweck wird das Leichtöl der Destillation unterworfen und das bis 180° übergehende Destillat für sich aufgefangen. Durch abermaliges Rectificiren wird dieses Destillat in 2 Produkte zerlegt, wovon das eine (das sog. Fleckenwasser) zwischen 80—130°, das andere (das „Benzin" des Handels) bei 130—180° übergeht. Letzteres besteht im Wesentlichen aus einem Gemenge von Benzol und Toluol. Die Trennung dieser beiden Kohlenwasserstoffe geschieht durch abermalige Destillation in besonders construirten Apparaten.

Chemisch rein erhält man Benzol durch Destillation von Benzoësäure (1 Thl.) und gebranntem Kalk (3 Thle.), wobei die Benzoësäure $C_7H_6O_2$ in Kohlensäure (CO_2) und Benzol (C_6H_6) zerfällt.

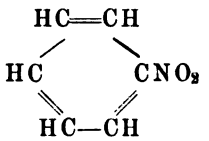
Man kann Benzol auch synthetisch direkt aus seinen Elementen darstellen, indem man zwischen Kohlenspitzen, die von Wasserstoffgas umgeben sind, einen galvanischen Strom übergehen lässt, wobei sich zunächst Acetylengas, C_2H_2, bildet, welches in der Glühhitze in Benzol übergeht. 3 Molecüle C_2H_2 vereinigen sich zu 1 Molecül Benzol, C_6H_6.

Benzol bildet eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem aromatischem Geruche; erstarrt bei 0° krystallinisch, schmilzt wieder bei 5° und siedet bei 80.5° C. Es ist leichter als Wasser (spec. Gewicht 0.85), löst sich in Wasser nicht auf,

ist aber löslich in Alkohol und Aether. Es lässt sich leicht entzünden und brennt mit leuchtender, russender Flamme.

Man benutzt es als Lösungsmittel für Harze, Wachs, Fette (Fleckenwasser), flüchtige Oele, Kautschuk, Guttapercha u. s. w. und in grossen Mengen zur Bereitung von Anilinfarben.

Trägt man Benzol allmählich in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure ein und setzt dann Wasser hinzu, so scheidet sich Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$ oder

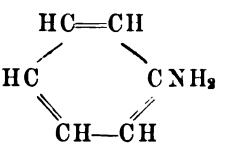


ab nach der Gleichung:

$$C_6H_6 + NO_2OH = C_6H_5NO_2 + H_2O.$$

Es ist eine hellgelbe Flüssigkeit, die den Geruch von Bittermandelöl besitzt und unter dem Namen künstliches Bittermandelöl in der Parfümerie vielfach benutzt wird.

Lässt man auf Nitrobenzol Reduktionsmittel, wie nascirenden Wasserstoff (Wasserstoff in statu nascendi, d. h. im Augenblick des Freiwerdens aus Verbindungen), bereitet aus Eisenfeile und Salzsäure, einwirken, so wird durch den sich entwickelnden Wasserstoff das Nitrobenzol reducirt und in Anilin (Amidobenzol oder Phenylamin), $C_6H_5NH_2$ oder



verwandelt nach der Formelgleichung:

$$\underset{\text{Nitrobenzol}}{C_6H_5NO_2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{6\,H} = \underset{\text{Anilin}}{C_6H_5.NH_2} + \underset{\text{Wasser.}}{2\,H_2O}$$

In geringer Menge bildet sich Anilin bei der trockenen Destillation vieler stickstoffhaltiger Körper, so des Indigo, der Knochen, der Steinkohlen etc., es findet sich daher (gegen 1 %) schon fertig gebildet im Steinkohlentheer.

Anilin wurde zuerst 1826 von Unverdorben aus Indigo erhalten,

später von Runge im Steinkohlentheer nachgewiesen. Aber erst durch Hofmann, Fritzsche, Zinin und Gerhardt wurde dieser Körper näher studirt, der jetzt in grossen Quantitäten fabrikmässig aus Nitrobenzol durch Erwärmen mit Eisenfeile und Salzsäure dargestellt wird.

Anilin bildet eine farblose oder weingelbe Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruche und brennendem Geschmacke, ist in Wasser nur wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. An der Luft färbt es sich bald braun und verharzt allmählich. Die kleinste Menge Anilin färbt sich in wässeriger Lösung auf Zusatz von Chlorkalklösung vorübergehend schön purpurviolet. Wird Anilin oder ein Anilinsalz in einer kleinen Porcellanschale mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, so färbt sich die Flüssigkeit auf Zusatz einiger Tropfen Kaliumbichromatlösung zuerst roth, dann sehr intensiv blau. Vermittelst dieser Reaktionen kann die kleinste Spur von Anilin nachgewiesen werden.

Das Anilin hat den Charakter einer starken Base, gibt mit Säuren leicht krystallisirbare, farblose, in Wasser lösliche Salze (schwefelsaures, salzsaures, salpetersaures, essigsaures, oxalsaures Anilin etc.). Sämmtliche Anilinsalzlösungen färben Holz (einen Fichtenspan) und verholzte Zellen intensiv gelb — eine Reaktion, mittelst deren es leicht gelingt, Holzfaser in Gemischen, z. B. im Papier nachzuweisen (S. 181).

Beim Erhitzen von Anilin mit salzsaurem Anilin bildet sich Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$, eine schwache Base, die in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Ihre Salze werden durch Wasser zersetzt. Eine Auflösung von feingepulvertem Diphenylamin in chemisch reiner concentrirter Schwefelsäure (auf 10 ccm Säure 1 mg der Base) ist ein fabelhaft empfindliches Reagens auf salpetersaure und salpetrigsaure Salze. Man kann damit die geringsten Spuren dieser Salze, z. B. in einem Trinkwasser nachweisen. Bringt man zu dem Ende in ein kleines Porcellanschälchen ungefähr 2 ccm obiger Lösung von schwefelsaurem Diphenylamin und fügt zu diesem nur einen einzigen Tropfen des zu prüfenden Wassers, so sieht man bei Vorhandensein eines salpetersauren oder salpetrigsauren Salzes fast momentan eine lasurblaue Farbe entstehen, die um so tiefer ist, je reicher das Wasser an genannten Salzen ist.

Anilinfarbstoffe. Das Anilin hat grosse industrielle Bedeutung erlangt, indem es das Rohmaterial für die Bereitung der prachtvollen und feurigen Anilinfarben bildet, welche in der Seiden- und Wollenfärberei, in der Kattundruckerei, dann zur Herstellung gefärbter Papiere (Buntpapiere und Tapeten), zum Färben von Flüssigkeiten (Liqueuren, Rothweinen), von Horn, Elfenbein, Leder, Schmuckfedern, Stroh u. s. f.

ausgedehnte Anwendung finden.[1]) Seide, Wolle lassen sich durch blosses Eintauchen in eine erwärmte Lösung der Anilinfarbstoffe in Alkohol leicht färben. Der grösste Feind der Anilinfarben ist das Sonnenlicht, unter dessen Einwirkung sie alle mehr oder weniger verbleichen.

Seit 1858 steigerte sich der Verbrauch an Anilin in Folge der grossartigen Entwicklung der Anilinfarbenindustrie so sehr, dass jetzt aus Deutschland jährlich über 300 000 kg Anilinfarben ausgeführt werden.[2]) Kein Land der Erde erzeugt nur annähernd so viele Anilinfarben, als Deutschland. Die zahlreichen Theerfarbenfabriken beziehen weitaus den grössten Theil ihres Bedarfes an Steinkohlentheer aus England.

Die bekanntesten Farbstoffe, welche aus Anilin im Grossen dargestellt werden, sind: das Anilinroth, das Anilinblau, das Anilinviolet und das Anilingelb.

Prof. Hofmann in Berlin hat im Jahre 1843 zuerst nachgewiesen, dass durch Einwirkung von starker Salpetersäure auf Anilin ein rother und blauer Farbstoff entsteht; aber erst 1858 wurde der rothe Farbstoff durch Hofmann näher charakterisirt und erkannt, dass durch Erwärmen von käuflichem Anilin mit schwach oxydirenden (wasserstoffentziehenden) Stoffen ein basischer Körper, das Rosanilin, $C_{20}H_{19}N_3$, entsteht, dessen Salze prachtvolle Farbstoffe bilden. Seitdem wird Rosanilin mit Hilfe der verschiedensten oxydirenden Agentien, zumal mit Arsensäure, Zinnchlorid etc. aus Anilin dargestellt.

Anilinroth, im Handel Fuchsin genannt, ist salzsaures Rosanilin, $C_{20}H_{19}N_3 . HCl$; es bildet prachtvolle grüne, metallisch glänzende Krystalle, die in Wasser wenig, in Weingeist mit schöner rother Farbe löslich sind. Setzt man zu dieser Lösung Ammoniak oder Kalilauge, so verschwindet die Farbe, denn das Rosanilin ist im freien Zustande ein farbloser Körper, und nur seine Salze sind gefärbt; die Farbe erscheint wieder auf Zusatz einer Säure.

Die Farbekraft des Anilinroths ist so bedeutend, dass man mit einigen Krystallen (etwa einem Decigramm), die in etwas Alkohol gelöst werden, 2 l Wasser sehr schön roth färben kann.

Im Rosanilin können leicht 3 Wasserstoffatome durch Alkoholradicale, z. B. durch Aethyl, Methyl ersetzt werden, wodurch andere Basen entstehen, deren Salze violet oder blau sind. Treten im Rosanilin an die Stelle von 3 Wasserstoffatomen 3 Aethylgruppen, so entsteht Triäthyl-Rosanilin, $C_{20}H_{16}(C_2H_5)_3N_3$, ein basischer Körper, dessen Salze, namentlich die salzsaure Verbindung sich mit prachtvoll blauvioleter Farbe lösen und sehr geschätzte Farbstoffe (Anilinviolet, Hofmann's Violet) bilden.

Ein anderer schön violeter Farbstoff ist das salzsaure Methyl-Rosanilin (Methyl-Violet), $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3$, das der Aethylverbindung ganz ähnlich ist.

---

[1]) Da besonders die rothen Anilinfarben häufig arsenhaltig sind, aber auch arsenikfreie Anilinfarben nachtheilig auf den Organismus einwirken, so dürfen sie zum Färben von Genussmitteln nicht verwendet werden.

[2]) An Anilin producirt täglich: Deutschland 18 000, Frankreich 10—12 000, England 5000 Pfund.

Mineralsäuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure) färben Methylanilinviolet selbst in äusserst verdünntem Zustande blaugrün, während Essigsäure ohne Wirkung ist. Man kann dieses Verhalten zum Nachweis geringer Mengen freier Mineralsäuren, z. B. freier Schwefelsäure im Essig anwenden.

Erhitzt man Anilinroth (salzsaures Rosanilin) mit überschüssigem Anilin, so bildet sich salzsaures Triphenyl-Rosanilin oder Anilinblau,

$$C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3 . HCl,$$

das man als salzsaures Rosanilin (Anilinroth) betrachten kann, in welchem 3 Wasserstoffatome durch Phenyl, C_6H_5, ersetzt sind. Es bildet ein braunes Pulver, das sich in Alkohol mit dunkelblauer Farbe löst, in Wasser aber unlöslich ist.

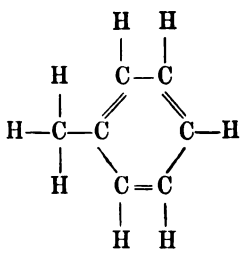
Bei der fabrikmässigen Bereitung von Anilinroth (Fuchsin) entsteht ausser Rosanilin als Nebenprodukt noch ein basischer Körper, das Chrysanilin, $C_{20}H_{17}N_3$, das mit Salzsäure verbunden einen gelben Farbstoff, das Anilingelb (salzsaures Chrysanilin) liefert, welches in Wasser unlöslich ist, in Alkohol und Aether sich leicht löst und Seide und Wolle prachtvoll goldgelb färbt.

Andere Anilinfarben sind: Anilingrün, Anilinbraun und Anilingrau; seit einiger Zeit kommt ferner unter dem Namen Safranin ein gelbrother Farbstoff im Handel vor, welcher als Surrogat für Safflor in der Färberei benutzt wird.

2. Die homologen Kohlenwasserstoffe des Benzols.

Werden im Benzolmolecül C_6H_6 ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Alkoholradicale, z. B. durch Methyl, ersetzt, so bildet sich

a. Methylbenzol oder Toluol, $C_7H_8 = C_6H_5(CH_3)$ oder



ein Kohlenwasserstoff, der gleichzeitig mit Benzol bei der trockenen Destillation des Tolubalsams (daher der Name Toluol), vieler Harze, des Camphers, der Steinkohlen etc. entsteht, daher im leichten Steinkohlentheeröl enthalten ist und daraus durch fractionirte Destillation erhalten werden kann.

Es ist eine dem Benzol sehr ähnliche wasserhelle, aromatisch riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die erst bei 111° C. siedet, ein spec. Gewicht von 0.882 besitzt, mit leuchtender Flamme brennt, in Wasser unlöslich, in Alkohol wenig, in Aether aber leicht löslich ist.

b. Dimethylbenzole oder Xylole, $C_6H_4(CH_3)_2 = C_8H_{10}$, flüssige Kohlenwasserstoffe, die neben Benzol und Toluol bei der trockenen Destillation der

Steinkohlen, des Holzes, gewisser Harze, des Camphers entstehen und ebenfalls einen Bestandtheil des leichten Steinkohlentheeröles bilden.

Es sind farblose Flüssigkeiten, die einen höheren Siedepunkt (136 - 141°) besitzen, leicht brennbar sind, in Wasser sich nicht auflösen, aber in Alkohol und Aether sich leicht lösen.

c. Trimethylbenzole, $C_6H_3(CH_3)_3 = C_9H_{12}$. Es sind mehrere Kohlenwasserstoffe mit 9 Atomen Kohlenstoff bekannt:

Das Mesitylen und Pseudocumol, beide kommen im leichten Steinkohlentheeröl vor, und lassen sich durch Destillation nicht von einander trennen. Das eigentliche Cumol ist Propylbenzol, $C_6H_5 . C_3H_7 = C_9H_{12}$, eine farblose, bei 151° siedende Flüssigkeit.

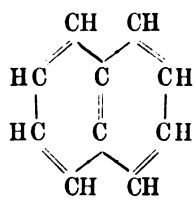
Ebenso gibt es mehrere flüssige Kohlenwasserstoffe mit 10 Atomen Kohlenstoff und der empirischen Formel $C_{10}H_{14}$. Am wichtigsten davon ist das angenehm riechende Cymol (Methyl-Propyl-Benzol, $C_6H_4 . CH_3 . C_3H_7$), welches einen Bestandtheil des Römisch-Kümmelöls bildet und darin neben Cuminol (dem Aldehyd der Cuminsäure) vorkommt.

Ein ungesättigter aromatischer Kohlenwasserstoff, der 2 Atome Wasserstoff weniger enthält als der entsprechende Benzolkohlenwasserstoff ist

Styrol (Aethenylbenzol), $C_8H_8 = C_6H_5 . CH . CH_2$, das sich im flüssigen Storax, dem ausgepressten Safte der Rinde von Liquidambar orientale findet und daraus durch Destillation mit Wasser erhalten wird, aber auch künstlich dargestellt werden kann. Es bildet eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruch, die bei 146° siedet und in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Durch Oxydation mit Salpetersäure oder Chromsäure geht es in Benzoësäure über.

Im Anschluss an die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe sollen hier noch einige interessante, sehr kohlenstoffreiche aromatische Kohlenwasserstoffe beschrieben werden, welche in ihrem chemischen Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit dem Benzol haben und bei der trockenen Destillation sehr vieler organischer Körper, namentlich der Steinkohlen, bei hoher Temperatur (200—250°) entstehen.

Das Naphtalin, $C_{10}H_8$, besteht aus 2 Benzolkernen, welche 2 Kohlenstoffatome gemeinschaftlich besitzen. Seine Strukturformel ist



Es gehört zu den wenigst flüchtigen Bestandtheilen des Holz- und Steinkohlentheers und findet sich in reichlicher Menge im schweren Steinkohlentheeröl, aus welchem es durch fractionirte Destillation bei 180 bis 220° und starkes Abkühlen des Destillats gewonnen wird. Die abgeschiedene braune Masse wird durch Sublimation gereinigt.

Vermuthlich entsteht Naphtalin durch Vereinigung von 2 Benzolmolecülen, welche 2 Kohlenstoffatome gemeinsam haben (S. 371).

Es bildet grosse, glänzende, farblose Blätter, besitzt einen eigenthümlich aromatischen Geruch und brennenden Geschmack, löst sich in Aether, heissem Alkohol, Benzol etc. leicht auf; schmilzt bei 80°, siedet bei 212° C. und sublimirt schon bei niedrigerer Temperatur. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit leuchtender, russender Flamme.

Man benutzt es zur Darstellung von Russ, den man zur Bereitung von Buchdruckerschwärze verwendet. Bestreut man mit Naphtalin Felle, Pelzwaaren etc., so sind sie gegen Motten geschützt. Ausserdem findet Naphtalin zur Herstellung schöner Farbstoffe (Naphtalinfarben) Verwendung.

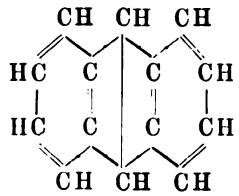
Wie aus dem Benzol durch Ersetzung der Wasserstoffatome durch andere Elemente oder Atomgruppen zahlreiche Derivate entstehen, so können nach denselben Methoden aus Naphtalin viele Verbindungen abgeleitet werden, von denen das dem Anilin analoge Naphtylamin (Amidonaphtalin), $C_{10}H_7 . NH_2$, für die Theerfarbenindustrie praktische Bedeutung hat, weil daraus gelbe, rothe und violete Farben (Naphtalinfarbstoffe) dargestellt werden, die aber an Schönheit den Anilinfarben nachstehen. Unter dem Namen Naphtalinroth oder Magdalaroth (Sedanroth) kommt ein dunkelbraunes Pulver im Handel vor, das in der Färberei als schön hellrother Farbstoff benutzt wird.

Das Naphtylamin entsteht aus Nitronaphtalin, $C_{10}H_7NO_2$, durch Einwirkung reducirender Agentien auf dieselbe Weise, wie das Anilin aus Nitrobenzol.

Mit dem Naphtalin sehr nahe verwandt sind noch einige andere feste Kohlenwasserstoffe, wie das Acenaphten, $C_{12}H_{10}$, das Phenantren und Anthracen, $C_{14}H_{10}$, das Pyren, $C_{16}H_{10}$ etc., welche in den hochsiedenden und schwer flüchtigen Theilen des Steinkohlentheers enthalten sind.

Das Anthracen, $C_{14}H_{10}$, wird aus dem Steinkohlentheeröl (Anthracenöl) fabrikmässig abgeschieden. Es bildet farblose dünne Blättchen, welche erst bei 213° schmelzen und bei 360° sieden. In Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether schwer löslich, in siedendem Benzol leicht löslich.

Höchst wahrscheinlich enthält Anthracen 2 Benzolringe, die durch die Gruppe C_2H_2 mit einander verbunden sind; die Strukturformel desselben ist daher:



Aus dem Anthracen des Steinkohlentheers wird jetzt der werthvolle rothe Farbstoff des Krapps, das Alizarin (Krapproth), $C_{14}H_8O_4$, künstlich in grossen Mengen dargestellt. Es kommt als gelbes oder braungelbes Pulver oder als Teig in den Handel, ist in kochendem Wasser, ebenso in Alkohol und Aether mit gelber, in Alkalien mit Purpurfarbe löslich. Beim Erhitzen mit Zinkstaub geht es durch Reduktion in Anthracen über. Man benutzt es in Färbereien und Kattundruckereien statt Krapp zum Roth- und Violetfärben der Baumwolle und Wolle. Mit Thonerde (Alaun) gebeizte Zeuge werden durch Alizarin tiefroth, mit Eisenoxyd gebeizte violet gefärbt. Auf mit Oel und Alaun gebeizten Baumwollgeweben erzeugt Alizarin das bekannte Türkisch-Roth.

Die erste künstliche Darstellung des Krapproths (Alizarin) aus Steinkohlentheer geschah im Jahre 1868 von Graebe und Liebermann. In dieser kurzen Zeit hat die Fabrikation so zugenommen, dass im Jahre 1875 Deutschland allein in 12 Fabriken für 15 Millionen Mark künstliches Alizarin producirte. Voraussichtlich wird die Fabrikation dieses werthvollen Farbstoffes bald so bedeutend werden, dass das Alizarin den Krapp ganz verdrängen wird.

Zweite Gruppe:

Phenole.

Denkt man sich im Benzol und seinen homologen Kohlenwasserstoffen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Hydroxyl (Wasserrest) ersetzt, so entstehen, wie schon oben erwähnt, Benzolderivate, die unter dem Namen Phenole bekannt sind.

Je nachdem 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff durch Hydroxyl (HO) ausgetauscht sind, unterscheidet man ein-, zwei- oder mehrwerthige (= atomige) Phenole:

C_6H_5OH	$C_6H_4(OH)_2$	$C_6H_3(OH)_3$
Monoxybenzol	Dioxybenzol	Trioxybenzol
oder Phenol	(Brenzcatechin)	(Pyrogallussäure)

In reichlicher Menge bilden sich Phenole bei der trockenen Destillation mancher Harze, der Knochen, des Holzes, der Steinkohlen; es sind daher auch verschiedene Phenole im Steinkohlentheeröl enthalten, wie Phenol, Cresol u. a.

In chemischer Beziehung besitzen die Phenole theils den Charakter von Alkoholen, theils den von Säuren. Ihre Alkoholnatur geht daraus hervor, dass in ihnen der H der Hydroxylgruppe leicht durch Alkohol- und Säureradicale vertreten werden kann, wodurch Derivate (Alkohol- und

Säureäther) entstehen, die den Aethern und zusammengesetzten Aethern der Alkohole analog sind.

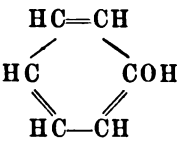
Von den eigentlichen Alkoholen unterscheiden sich die Phenole wesentlich dadurch, dass sie durch Oxydation weder Aldehyde, Ketone noch Säuren bilden können.

Ihr säureähnlicher Charakter gibt sich dadurch zu erkennen, dass in ihnen beim Behandeln mit wässerigen Alkalien der Wasserstoff durch Metalle (Kalium oder Natrium) ersetzt wird und Salze entstehen (Phenolkalium $= C_6H_5.OK$, Phenolnatrium $= C_6H_5ONa$), welche durch Säuren, selbst durch Kohlensäure unter Freiwerden von Phenol wieder leicht zersetzt werden.

In den Phenolen kann der Wasserstoff des Benzolkerns auch durch Halogene (Chlor, Brom und Jod) oder durch die Gruppen NO_2, NH_2, SO_3H etc. substituirt werden, wodurch die Nitroderivate, Amidoderivate und Sulfoderivate der Phenole entstehen.

a. Einwerthige Phenole.

1. Phenol *(Phenylalkohol oder Carbolsäure)*, $C_6H_6O = C_6H_5.HO$ oder



bietet unter allen Phenolen das grösste praktische Interesse dar. Es findet sich unter den weniger flüchtigen Produkten der Destillation von Steinkohlen und wurde zuerst im Jahre 1834 von Runge im Steinkohlentheer aufgefunden. Gegenwärtig wird diese Verbindung im Grossen fabrikmässig aus dem schweren Steinkohlentheeröl abgeschieden und vielfach unter dem falschen Namen Kreosot in den Handel gebracht, weil sie in ihren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem aus Buchenholztheer dargestellten ächten Kreosot hat.

Ganz reines wasserfreies Phenol bildet lange farblose Nadeln oder eine krystallinische Masse, die sich an der Luft leicht röthlich färbt und durch Wasseraufnahme in eine braune Flüssigkeit zerfliesst. Die Krystalle schmelzen bei 35° C. und sieden bei 183°; sie besitzen einen charakteristischen, eigenthümlichen, kreosotähnlichen (durchdringenden) Geruch und einen brennenden Geschmack, sind sehr giftig, wirken ätzend und erzeugen auf der Haut weisse Blasen. Phenol ist schwerer als Wasser, löst sich darin nur in geringer Menge auf, ist dagegen in Alkohol, Aether und Essigsäure sehr leicht löslich. Die Lösung des Phenols wirkt in hohem Grade antiseptisch (fäulnisswidrig) und hemmt die Fäulniss und Gährung

organischer Stoffe, indem sie die Keime niedriger Organismen tödtet und die Entwicklung der Fäulniss- und Gährungsfermente verhindert. Mit Metalloxyden (Basen) bildet Phenol gut krystallisirbare Salze. Erhitzt man es mit Zinkstaub, so wird demselben Sauerstoff entzogen, wodurch es in Benzol übergeht:

$$\underset{\text{Phenol}}{C_6H_5OH} + Zn = \underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + \underset{\text{Zinkoxyd.}}{ZnO}$$

Charakteristisch für Phenol (Carbolsäure) ist, dass ihre Lösung mit einem Eisenoxydsalz oder mit Eisenchlorid versetzt, sich dunkelviolet färbt; ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan getrocknet und dann durch wässerige Phenollösung gezogen, färbt sich schön blau. Diese blaue Färbung wird durch den Gehalt des Fichtenholzes an Coniferin bedingt, das mit Phenol und Salzsäure befeuchtet, sich blau färbt. Durch diese Reaktionen kann man Steinkohlentheer-Kreosot (Phenol) leicht von ächtem Holztheer-Kreosot unterscheiden. Letzteres färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan nicht blau, und gibt mit Eisenchlorid eine schmutziggrüne Färbung.

Man benutzt Carbolsäure vielfach unter dem Namen Kreosot zum Imprägniren (Conserviren) von Bauholz, Eisenbahnschwellen, Telegraphenstangen, dann als Desinfektionsmittel für Abtritte etc.; im sehr verdünnten Zustande in der Chirurgie zum Auswaschen, Reinigen und zu Verbänden von Wunden behufs Verhütung der Eiterung (Lister's Verband), zur Conservirung anatomischer Präparate, zur Verhütung von Pilz- oder Schimmelbildungen an Kellerwänden u. s. w. Eine Lösung von 1 Theil Carbolsäure in 100 Theilen Wasser soll gegen Pflanzenungeziefer und Pflanzenkrankheiten vorzügliche Dienste leisten, ohne die Pflanzen selbst zu schädigen. Endlich findet Phenol zur Darstellung prachtvoller Farben (der Phenolfarbstoffe) vielfache Verwendung.

Derivate des Phenols. Es gibt zahlreiche Verbindungen, die sich vom Phenol ableiten lassen; praktische Bedeutung haben die sehr geschätzten Phenolfarbstoffe: Pikrinsäure und Rosolsäure (Aurin oder Corallin). Werden im Phenol 3 Wasserstoffatome des Benzolkerns durch das Säure-Radical Nitryl (NO_2) ersetzt, so erhält man:

a. Die Pikrinsäure (Trinitrophenol), $C_6H_2(NO_2)_3OH$, das wichtigste Nitroderivat des Phenols, welches durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Phenol dargestellt wird, aber auch als Oxydationsprodukt vieler anderer organischer Stoffe, wie des Indigos, des Anilins, der Salicylsäure, der Seide, vieler Harze beim Erwärmen mit Salpetersäure entsteht.

Sie bildet hellgelbe Blättchen, die in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind, einen äusserst bitteren Geschmack besitzen (daher ihr Name) und bei raschem Erhitzen

schwach verpuffen. Die Lösung reagirt sauer, wirkt giftig und färbt thierische Stoffe, wie Wolle und Seide, dauernd gelb, während Baumwolle und Leinenfaser die Farbe nicht annehmen. Man kann dieses Verhalten zur Unterscheidung von Pflanzen- und Thierfaser oder von pflanzlichen und thierischen Geweben benutzen.

Als starke Säure verbindet sich die Pikrinsäure mit Basen und gibt gelbe oder rothe pikrinsaure Salze (Pikrate), welche beim Erhitzen, einige auch schon durch Stoss oder Schlag, heftig explodiren und zur Darstellung von Pulversurrogaten verwendet werden.

Setzt man zur wässerigen gelben Lösung eines pikrinsauren Salzes (pikrinsauren Kaliums) einen blauen Farbstoff, z. B. Indigolösung, so erhält man einen grünen Farbstoff, der zum Grünfärben von Wolle und Seide, hauptsächlich aber zum Färben von künstlichen Blumen und Moos benutzt wird. Grosse Mengen von Pikrinsäure werden zum Gelbfärben von Wolle und Seide gebraucht.

Ihres bitteren Geschmackes wegen soll Pikrinsäure auch schon zur Bierbereitung statt des Hopfens verwendet worden sein. Da sie aber giftig wirkt, ist dieses Surrogat unzulässig, abgesehen davon, dass das Hopfenbitter einen anderen Geschmack besitzt, und Pikrinsäure die conservirende Eigenschaft des Hopfens nicht ersetzen kann. Man macht daher von diesem Hopfen-Surrogat bei uns gewiss niemals Gebrauch.

Es lässt sich Pikrinsäure im Biere leicht dadurch nachweisen, dass man dasselbe nach dem Ansäuern mit Salzsäure erwärmt und Wollengarn einhängt. Bei Gegenwart von Pikrinsäure färbt sich die Wolle gelb.[1])

b. Die Rosolsäure, $C_{20}H_{16}O_3$, ein Farbstoff, der Wolle und Seide schön gelbroth (scharlachroth) färbt, im Handel unter dem Namen Aurin oder Corallin vorkommt, und im Grossen durch Erhitzen von Phenol mit Schwefelsäure und Oxalsäure dargestellt wird. Er bildet glänzende, rothe Prismen mit grünem Metallglanz, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, concentrirter Salzsäure und Essigsäure leicht löslich.

Die alkoholische Lösung ist dunkelgelbroth oder gelb gefärbt, nimmt auf Zusatz von Alkalien oder kohlensauren und doppelt kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden eine tiefrothe (rothbraune) Farbe an, wird hingegen durch freie Kohlensäure entfärbt. Auf dieses Verhalten

[1]) Zuverlässiger ist die Fleck'sche Methode: Man dampft 500 ccm des zu untersuchenden Bieres zur Syrupconsistenz ein und versetzt es dann mit der zehnfachen Menge absoluten Alkohols, filtrirt den entstehenden Niederschlag ab, wäscht denselben thunlichst aus und verdampft das alkoholische Filtrat zur Trockne. Der Verdampfungsrückstand wird wiederholt mit Wasser ausgekocht und so lange das Wasser gefärbt wird letzteres eingedampft und der Verdampfungsrückstand mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung enthält dann die Pikrinsäure fast rein.

gründet sich die Verwendung alkoholischer Rosolsäurelösung bei Titrirung alkalischer Flüssigkeiten und Säuren als Index, dann die Erkennung freier (ungebundener) Kohlensäure im Trinkwasser (von Pettenkofer).[1])

Taucht man Leinenfaser in eine alkoholische Lösung von Rosolsäure, hierauf in eine concentrirte wässerige Lösung von kohlensaurem Natron und wäscht sie mehrmals aus, so ist sie schön rosaroth gefärbt, während Baumwollenfaser ungefärbt bleibt.

Man kann auf diese Weise leicht Baumwolle in leinenen Geweben erkennen. Es genügt hierzu ein einige Centimeter breiter, zuvor durch Waschen von seiner Appretur befreiter, hierauf wieder getrockneter und an drei Seiten bis auf einige Millimeter ausgezupfter Leinwandstreifen.

Andere Phenolfarbstoffe (sog. Phtaleïne) entstehen, wenn man Phenol oder die mehrwerthigen Phenole (Brenzcatechin, Resorcin, Orcin, Pyrogallussäure) statt mit Oxalsäure mit zweibasischen aromatischen Säuren, namentlich mit Phtalsäure und Schwefelsäure erwärmt. Es sollen hier nur einige dieser prachtvollen Farbstoffe erwähnt werden:

c. Phenol-Phtaleïn, $C_{20}H_{14}O_4 = C_6H_4(CO.C_6H_4OH)_2$, durch Erhitzen von Phenol mit Phtalsäure-Anhydrid und conc. Schwefelsäure erhalten, bildet einen nahezu farblosen Körper, der mit Wasser und verdünnten Säuren eine vollkommen farblose Flüssigkeit bildet, in Alkalien aber mit rother Farbe löslich ist. 1 Thl. Phenol-Phtaleïn in 100000 Thln. Wasser wird durch die kleinste Spur Alkali noch sehr deutlich roth, auf Zusatz irgend einer Säure wird die Flüssigkeit wieder farblos. Man kann daher auch diesen Körper als Indicator zur Titrirung von Alkalien und Säuren benutzen.

d. Resorcin-Phtaleïn oder Fluoresceïn, $C_{20}H_{12}O_5$, wird durch Erhitzen von Resorcin (einem Zersetzungsprodukt mehrerer Gummiharze) mit Phtalsäure-Anhydrid gewonnen. Es bildet ein gelbrothes Pulver oder dunkelrothe Krystalle, die sich in Alkalien (Ammoniak) mit rother Farbe lösen und eine Flüssigkeit

---

[1]) Man löst hiezu 1 Theil reine Rosolsäure in 500 Theilen 80procentigem Weingeist, neutralisirt diese Lösung mit etwas Aetzbaryt bis zur beginnenden röthlichen Färbung und setzt von dieser Lösung etwa $^1/_2$ ccm zu 50 ccm Wasser. Enthält das Wasser freie, ungebundene Kohlensäure, so bleibt es farblos oder gelblich, enthält es aber keine freie Kohlensäure, sondern nur gelöste doppelt kohlensaure Salze (Calcium- und Magnesiumbicarbonat), so wird die Flüssigkeit roth. Giesst man zu einem durch Rosolsäure rothgewordenen Wasser etwas kohlensaures Wasser, so entfärbt sich die Flüssigkeit. Dasselbe geschieht, wenn man mittelst eines Glasrohres durch ein so geröthetes Wasser ausathmet, in welchem Falle die in der Athemluft enthaltene Kohlensäure entfärbend wirkt. Destillirtes Wasser, ebenso Regen- und Schneewasser, dann alle Säuerlinge bleiben durch Rosolsäure farblos, weil sie freie Kohlensäure absorbirt enthalten, während wohl alle Quellen aus Kalkgebirgen, ebenso das kalkreiche Brunnen- und Quellwasser in München und Umgebung geröthet werden; diese enthalten demnach keine freie Kohlensäure, sondern nur gelöste doppelt kohlensaure Salze, namentlich Calciumbicarbonat. (Sitzgsb. d. math. phys. Kl. der k. bayr. Akad. d. Wiss. 1875, Heft 1.)

liefern, die selbst in höchst verdünntem Zustande prachtvoll grün fluorescirt. Bei Anwesenheit der kleinsten Spur freier Säure verschwindet die Fluorescenz und wird durch freies Alkali sofort wieder hervorgebracht. Man kann daher Fluoresceïn ebenfalls als Indicator beim Titriren von Säuren und Alkalien benutzen.

Versetzt man Fluoresceïn-Lösung mit einer Lösung von Brom in Eisessig, so scheidet sich allmählich

e. Tetrabromfluoresceïn (vierfach gebromtes Fluoresceïn), $C_{20}H_8Br_4O_5$, in Krystallen ab, ein rothgelber Farbstoff, der im Handel den Namen Eosin führt, in Wasser fast unlöslich ist, aber in Alkohol sich leicht löst. Die rothgelbe alkoholische Lösung fluorescirt nicht, aber die geringste Menge Alkali bewirkt darin gelbgrüne Fluorescenz. Das Kaliumsalz dieser zweibasischen Säure, $C_{20}H_6Br_4O_5K_2$, ist in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol schwer löslich, kommt im Handel unter dem Namen „wasserlösliches Eosin" vor und färbt Seide und Wolle schön rosaroth.

In Färbereien und Druckereien wird dieser Farbstoff in grosser Menge verwendet. Die wässerige Lösung zeichnet sich durch Fluorescenzerscheinungen aus; im auffallenden Licht hat sie eine grünliche, im durchfallenden eine rosarothe Färbung.

f. Galleïn (Pyrogallol-Phtaleïn), $C_{20}H_{14}O_8$, durch Erhitzen von Pyrogallussäure mit Phtalsäure-Anhydrid erhalten, bildet ein braunrothes Pulver oder kleine Krystalle, die in kaltem Wasser fast unlöslich sind, in Alkohol sich mit dunkelrother, in Kalilauge mit schön blauer, in Ammoniak mit violeter Farbe lösen. Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) wird es zu Gallin, $C_{20}H_{18}O_7$, reducirt, das beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure einen blauen Farbstoff, das Cöruleïn, $C_{20}H_{10}O_7$, liefert, der sich in Alkalien mit grüner, in Anilin mit prachtvoll blauer Farbe löst.

Brenzcatechin bildet beim Erwärmen mit Schwefelsäure einen Farbstoff, der dem Farbstoff des Blauholzes ähnlich ist und sich in Kalilauge mit schöner blauer Farbe löst.

Es scheinen überhaupt viele Pflanzenfarbstoffe, wie Hämatoxylin, Santalin, Carthamin u. a. zu den Phenolfarbstoffen zu gehören.

2. Kreosol, $C_7H_8O = C_6H_4 . CH_3 . OH$,

entsteht aus Toluol, wenn im Benzolkerne ein Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt wird.

Es ist im Steinkohlen- und Holztheer neben Phenol enthalten und gleicht demselben auch in chemischer Beziehung. Eine ölige, dem Phenol ähnlich riechende Flüssigkeit, die in Alkohol und Aether löslich, in Wasser aber fast unlöslich ist.

3. Dimethyl-Phenole oder Xylenole (Xenole), $C_8H_{10}O = C_6H_3(CH_3)_2 . OH$,

sind Derivate des Xylols und haben viele Aehnlichkeit mit Phenol. Man kennt ein festes und flüssiges Xylenol.

4) Es gibt noch einwerthige homologe Phenole von der Formel $C_9H_{12}O$ und $C_{10}H_{14}O$. Zur letzten Gruppe gehört Thymol,

$$C_{10}H_{14}O = C_6H_3(OH)CH_3 . C_3H_7,$$

ein Phenol, der sich von Cymol ableiten lässt und zugleich mit den Kohlenwasserstoffen Cymol ($C_{10}H_{14}$) und Thymen ($C_{10}H_{16}$) im Thymianöl (von Thymus

serpyllum), im Monardaöl (von Monarda punctata) und im Oele von Ptychotis ajowan findet. Es wird aus Thymianöl durch Schütteln mit concentrirter Natronlauge ausgezogen und aus der mit Wasser verdünnten und filtrirten Lösung mittelst Salzsäure abgeschieden. Es bildet farblose tafelförmige Krystalle, schmilzt bei 44°, siedet bei 230° und besitzt einen angenehmen thymianartigen Geruch. Das Thymol wirkt wie Phenol und Salicylsäure antiseptisch und wird als Desinfections- und Conservirungsmittel benutzt.

5. Eugenol (Nelkensäure), ein Phenol von der Formel

$$C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_3 . O CH_3 . OH . C_3H_5$$

ist im Nelkenöl, dem ätherischen Oele der Gewürznelken (den Blüthenknospen von Caryophyllus aromaticus) und einigen anderen ätherischen Oelen enthalten und kann daraus abgeschieden werden. Es ist eine farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch des Nelkenöls, die sich beim Aufbewahren braun färbt, im Wasser unlöslich ist, sich aber im Alkohol leicht auflöst. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung blau.

b. Zweiwerthige Phenole.

1. *Dioxybenzole*, $C_6H_6O_2 = C_6H_4(OH)_2$.

a. Brenzcatechin (Pyrocatechin) ist in kleiner Menge in den grünen Blättern und in den Beeren des wilden Weines (Ampelopsis hederacea) und nach K. Kraus in allen herbstlich gefärbten Blättern enthalten. Auch wurde es im Pferdeharn nachgewiesen. Es entsteht bei der trockenen Destillation des Catechu (dem eingetrockneten Safte von Mimosa catechu), mehrerer Gummiharze und des Holzes, und ist im Holztheer und Holzessig enthalten. Es bildet sich aber auch bei längerem Erhitzen von Cellulose und anderen Kohlenhydraten mit Wasser auf 200°, krystallisirt in kurzen, farblosen rhombischen Prismen, hat einen schwachen, aber angenehmen Geruch, ist im Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Seine alkalischen Lösungen färben sich an der Luft zuerst grün, dann braun und schwarz. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt.

Ein Derivat des Brenzkatechins ist Methyl-Brenzcatechin oder Guajacol, $C_7H_8O_2 = C_6H_4 . OCH_3 . OH$, ein Bestandtheil des ächten Buchenholztheerkreosots, wird durch trockne Destillation von Guajakharz gewonnen. Es bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, siedet bei etwa 200°, ist in Wasser wenig, leicht in Alkohol und Aether löslich.

Dem Guajacol sehr ähnlich ist das Kreosol, $C_6H_3(CH_3)OCH_3 . OH$, ebenfalls ein Bestandtheil des ächten Buchenholztheerkreosots, das neben Guajacol bei der trockenen Destillation des Holzes und des Guajakharzes sich bildet.

Das ächte Kreosot aus Holztheer besteht vorwiegend aus einem wechselnden Gemenge von Kreosol und Guajacol, während das Kreosot aus Steinkohlentheer vorwiegend unreines Phenol (Carbolsäure) enthält, vermengt mit Kresol und Kohlenwasserstoffen. Diese beiden Kreosotsorten haben viele Aehnlichkeit mit einander; wie man sie unterscheiden kann, wurde schon S. 382 besprochen.

Das ächte Kreosot, ein Bestandtheil des Holztheers, wird aus Buchenholztheer, der 20—25 % Kreosot enthält, durch Destillation abgeschieden. Es ist eine ölartige, farblose Flüssigkeit von ätzend-brennendem Geschmack und starkem

durchdringendem Rauchgeruch. Es zerstört die Haut, coagulirt Eiweiss, wirkt überhaupt in hohem Grade giftig, und seine Dämpfe reizen sehr die Augen. In Wasser ist es wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Technisch wichtig ist die Eigenschaft desselben, selbst in sehr kleiner Menge die Fäulniss von Fleisch und anderen organischen Stoffen zu verhindern, worauf sich sein Name (κρέας, Fleisch und σώζω erhalten) bezieht. Die brennende Wirkung des Holzrauches auf die Augen rührt vom Kreosotgehalt desselben her; auch die antiseptische und conservirende Wirkung beim Räuchern des Fleisches, der Würste u. s. w. verdankt der Rauch zum grössten Theile dem Kreosotgehalt. Zur Conservirung trägt allerdings auch das durch die Wärme bewirkte Austrocknen des Fleisches viel bei.

Man benutzt Kreosot häufig als Mittel gegen Zahnschmerzen, falls solches von hohlen Zähnen herrührt. Die Auflösung desselben in Wasser (Kreosotwasser) ist ein ausgezeichnetes blutstillendes Mittel.

Isomer mit Brenzkatechin ist

b. Resorcin, ein Zersetzungsprodukt verschiedener Gummiharze (Asa foetida, Galbanum, Gummi ammoniacum etc.), das sich beim Eintragen derselben in schmelzendes Kalihydrat bildet. Zu einem nicht sehr hohen Preise lässt sich Resorcin durch Einleiten von Benzoldampf in erwärmte Schwefelsäure und Schmelzen des Natriumsalzes der gebildeten Benzoldisulforsäure mit Aetznatron darstellen. Es bildet farblose rhombische Krystalle, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind; die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schwärzlich violet gefärbt. Aehnlich wie Phenol besitzt Resorcin fäulnisswidrige und ätzende Eigenschaften, indem es Pilze zerstört und Eiweiss zum Gerinnen bringt.

c. Hydrochinon ist in verschiedenen Pflanzen der Familie der Ericineen enthalten und bildet sich bei der trockenen Destillation der Chinasäure. Farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle, die durch Oxydationsmittel leicht in Chinon, $C_6H_4O_2$ übergehen, das goldgelbe Nadeln bildet, die einen durchdringenden, Jod ähnlichen Geruch besitzen.

2. *Dioxytoluol*, $C_7H_8O_2 = C_6H_3 . CH_3 . (OH)_2$.

Denkt man sich im Benzolkern eines Toluol-Molecüls 2 Wasserstoffatome durch Hydroxyl ersetzt, so erhält man

Orcin, ein Zersetzungsprodukt gewisser in verschiedenen Flechten (Roccella, Lecanora, Evernia) vorkommender organischer Säuren (sog. Flechtensäuren) ist wahrscheinlich in den erwähnten Flechten auch im freien Zustande enthalten.

Es wird durch Kochen der Farbflechten, der Roccella- und Variolaria-Arten, mit Kalkmilch erhalten. Die Orsellinsäure geht dabei unter Abspaltung von Kohlensäure in Orcin über:

$$\underset{\text{Orsellinsäure}}{C_8H_8O_4} = \underset{\text{Orcin.}}{O_7H_8O_2} + CO_2$$

Es krystallisirt in farblosen, sechsseitigen Prismen, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und schmeckt süsslich. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blauviolet gefärbt. Die wichtigste Veränderung erleidet das Orcin, wenn man die ammoniakalische Lösung desselben an der Luft stehen lässt; es

nimmt 1 Molecül Ammoniak und 3 Atome Sauerstoff auf und verwandelt sich unter Abspaltung von 2 Molecülen Wasser in den rothen Farbstoff Orceïn ($C_7H_7NO_3$)[1]:

$$\underset{\text{Orcin}}{C_7H_8O_2} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} + 3\,O = \underset{\text{Orceïn}}{C_7H_7NO_3} + \underset{\text{Wasser.}}{2\,H_2O}$$

Das Orceïn (Flechtenroth) bildet ein rothbraunes Pulver, das sich in Alkohol und Alkalien mit Purpurfarbe löst, durch Säuren (Essigsäure) aber wieder als rothes Pulver abgeschieden wird.

Es bildet den Hauptbestandtheil der käuflichen Orseille und des Persio (Cudbear), welche früher in der Seiden- und Tuchfärberei als rothe Farbstoffe benutzt, aber durch die Anilinfarben mehr und mehr verdrängt wurden.

c. Dreiwerthige Phenole.

1. Trioxybenzole, $C_6H_6O_3 = C_6H_3(OH)_3$.

a. Pyrogallussäure, Pyrogallin, Pyrogallol, kann betrachtet werden als Benzol, in welchem 3 Atome Wasserstoff durch 3 Atome Hydroxyl (OH) vertreten sind.

Diese Verbindung bildet sich beim Erhitzen der Gallussäure für sich oder besser mit Wasser auf 210°. Es zerfällt dadurch die Gallussäure in Pyrogallussäure und Kohlensäure nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Gallussäure}}{C_7H_6O_5} = \underset{\text{Pyrogallussäure}}{C_6H_6O_3} + \underset{\text{Kohlensäure.}}{CO_2}$$

Wegen ihrer mannigfachen wissenschaftlichen und praktischen Verwendung wird die Pyrogallussäure auf diese Weise gegenwärtig aus Gallussäure (einem Zersetzungsprodukt der Galläpfelgerbsäure) in beträchtlichen Mengen dargestellt.

Sie bildet weisse, perlmutterglänzende Blättchen oder Nadeln von bitterem Geschmack, ist in Wasser leicht, schwerer in Alkohol und Aether löslich. Die wässerige Lösung röthet Lakmus nicht, färbt sich an der Luft nach und nach immer dunkler und nimmt schliesslich eine fast schwarze Farbe an, die jedoch auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure sofort wieder verschwindet. Setzt man zur Lösung derselben ein Eisenoxydulsalz (Eisenvitriol), so wird sie schwarzbraun, durch Eisenchlorid roth gefärbt. Mit Kali- oder Natronlauge vermischt, absorbirt sie mit grösster Begierde Sauerstoff aus der Luft und färbt sich braun, wobei die Pyrogallussäure

---

[1]) Nach Liebermann's neuesten Arbeiten besteht das Orceïn aus 2 Farbstoffen von der Zusammensetzung $C_{14}H_{13}NO_4$ und $C_{14}H_{12}N_2O_3$. Der erstere würde sich nach der Gleichung $2\,C_7H_8O_2 + NH_3 + O = C_{14}H_{13}NO_4 + 3\,H_2O$ bilden, der zweite durch weitere Einwirkung des Ammoniaks und der Luft auf den ersteren entstehen:

$$C_{14}H_{13}NO_4 + NH_3 + O = C_{14}H_{12}N_2O_3 + 2\,HO_2$$

in Kohlensäure, Essigsäure und braune humusartige Stoffe zersetzt wird. Die alkalische Lösung der Pyrogallussäure ist daher ein äusserst empfindliches Reagens auf freien Sauerstoff und ein vortreffliches Mittel zur Absorption des Sauerstoffs bei Gasanalysen. Liebig gründete darauf eine Methode zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts der atmosphärischen Luft.

Pyrogallussäure ist ein sehr kräftiges Reduktionsmittel, reducirt Quecksilber-, Gold- und Silbersalze noch leichter und schneller als Gallussäure, und findet deshalb ausgedehnte Anwendung in der Photographie zur Entwickelung der sog. negativen Bilder (Entwickelungsflüssigkeit). Wird Pyrogallussäure in wenig Wasser gelöst und mit der concentrirten Lösung die Hände oder graue Kopfhaare befeuchtet, so färben sich dieselben dauerhaft braun. Es gründet sich hierauf die Verwendung der Pyrogallussäure als Mittel, um graue Haare schwarzbraun zu färben.

Der Name Pyrogallussäure ist wenig geeignet, da diese Verbindung nicht den Charakter einer Säure besitzt und keine Salze bildet.

Leitet man ihren Dampf über erhitzten Zinkstaub, so wird sie durch Reduction in Benzol verwandelt:

$$\underset{\text{Pyrogallussäure.}}{C_6H_6O_3} - 3\,O = \underset{\text{Benzol.}}{C_6H_6}$$

Es kann daher über die Beziehungen der Pyrogallussäure zum Benzol kein Zweifel sein.

Isomer mit Pyrogallussäure oder Pyrogallin ist

b. Phloroglucin, ein namentlich in Baumrinden (Weiden-, Eichen-, Lärchen-, Rosskastanienrinden) sehr verbreiteter Körper (S. 182), ist ein Zersetzungsprodukt, das sich beim Erhitzen verschiedener Harze oder gewisser Glucoside (Phloretin, Quercetin) mit Kalihydrat bildet. So spaltet sich Phoretin in Phloroglucin und Phloretinsäure:

$$\underset{\text{Phloretin}}{C_{15}H_{14}O_5} + H_2O = \underset{\text{Phloretinsäure}}{C_9H_{10}O_3} + \underset{\text{Phloroglucin.}}{C_6H_6O_3}$$

Auch beim Schmelzen von Phenol mit Natronhydrat entsteht in grosser Menge Phloroglucin neben Resorcin und Brenzcatechin.

Es krystallisirt in farblosen Prismen, die an der Luft verwittern, schmeckt süsslich und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid tief violet. Es ist ein ausgezeichnetes Reagens zur Erkennung der Holzsubstanz und verholzter Zellen (S. 182).

Dritte Gruppe:

Aromatische Alkohole und Aldehyde.

Wenn in den homologen Benzolkohlenwasserstoffen (wie im Methylbenzol oder Toluol $C_6H_5CH_3$) ein oder mehrere Wasserstoffatome des Alkoholradicals (der Seitenkette) durch Hydroxyl ersetzt werden, so bilden sich, wie schon oben erwähnt, die aromatischen Alkohole, welche denen der Fettreihe ganz analog sind und wie diese durch Oxydation in Aldehyde (oder Ketone) und in Säuren übergehen.

Zu den aromatischen Alkoholen gehören:

1. Benzylalkohol, $H_7H_8O = C_6H_5.CH_2.OH$,

der als zusammengesetzter Aether, als Benzoësäure- und Zimmtsäure-Benzyläther, im Peru- und Tolubalsam und im Storax enthalten ist.

Er wird u. A. durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam und Wasser) auf Benzaldehyd (Bittermandelöl) erhalten:

$$\underset{\text{Benzaldehyd (Bittermandelöl).}}{C_7H_6O} + 2H = \underset{\text{Benzylalkohol}}{C_7H_8O}$$

Es ist eine ölige, farblose Flüssigkeit, welche bei 207° siedet, einen schwachen aromatischen Geruch besitzt, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist. Durch Oxydation geht er in Benzaldehyd und Benzoësäure über:

$$\underset{\text{Benzylalkohol}}{C_7H_8O} - 2H = \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_7H_6O}$$

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_7H_6O} + O = \underset{\text{Benzoësäure.}}{C_7H_6O_2}$$

2. Tolylalkohol, $C_8H_{10}O = C_6H_4.CH_3.CH_2(OH)$,

durch Behandlung seines Aldehydes mit alkoholischer Kalilösung dargestellt, bildet weisse, nadelförmige Krystalle, die leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure geht er in Tolylaldehyd (C_8H_8O) und dieses durch weitere Oxydation in Toluylsäure ($C_8H_8O_2$) über.

3. Cuminalkohol oder Cymylalkohol,

$C_{10}H_{14}O = C_6H_4.C_3H_7.CH_2(OH)$,

wird durch Behandlung seines Aldehyds: des im Römisch-Kümmelöl enthaltenen Cuminols mit weingeistiger Kalilösung erhalten. Eine farblose, angenehm

riechende Flüssigkeit, die bei 243° siedet, in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich ist.

4. Styrylalkohol oder Zimmtalkohol, $C_9H_{10}O$,

wird aus zimmtsaurem Styryläther oder Styracin, welches sich im Storax findet, durch Kochen mit Kalilauge erhalten. Er bildet farblose, seidenglänzende Nadeln von angenehmem hyacintähnlichem Geruch; in Weingeist und Aether leicht löslich.

Durch Oxydationsmittel geht er zuerst in sein Aldehyd: in Zimmtöl C_9H_8O, hierauf in Zimmtsäure ($C_9H_8O_2$) über.

5. Coniferylalkohol, $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_3\begin{cases}OH\\O.CH_3\\C_3H_4.OH,\end{cases}$

ist ein Spaltungsprodukt des Coniferins (s. Glycoside), bildet farblose prismatische Krystalle, die in kaltem Wasser unlöslich, in Aether leicht löslich sind. Geht beim Liegen an der Luft oder durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in Vanillin über (vergl. aromatische Aldehyde).

Mehr praktisches Interesse als die Alkohole haben einige

Aromatische Aldehyde.

1. Benzaldehyd, $C_7H_6O = C_6H_5.COH$,

bildet den Hauptbestandtheil des Bittermandelöls und kann durch Oxydation des Benzylalkohols erhalten werden, aus welchem es durch Verlust von 2 At. Wasserstoff entsteht: $C_7H_8O - 2H = C_7H_6O$. In der Regel wird es durch Destillation der durch Auspressen von fettem Oel befreiten bitteren Mandeln dargestellt. Es bildet sich aus dem in den bitteren Mandeln enthaltenen Amygdalin durch Einwirkung von Emulsin (vergl. Glycoside). Auf synthetischem Wege kann man es u. A. durch Destillation eines Gemisches von benzoësaurem und ameisensaurem Kalk erhalten.

Eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1.05 spec. Gew., die angenehm aromatisch nach bitteren Mandeln riecht und brennend schmeckt. In Wasser nur in geringer Menge, in Alkohol und Aether leicht löslich. Gleich allen Aldehyden nimmt es beim Stehen an der Luft Sauerstoff auf und verwandelt sich in Benzoësäure:

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_7H_6O} + O = \underset{\text{Benzoësäure.}}{C_7H_6O_2}$$

Durch Behandeln mit Wasserstoff im Entstehungsmoment (Natriumamalgam und Wasser) geht es in Benzylalkohol über:

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_7H_6O} + 2H = \underset{\text{Benzylalkohol.}}{C_7H_8O}$$

2. Cuminaldehyd (Cuminol), $C_{10}H_{12}O = C_6H_4 . C_3H_7 . CHO$,

das Aldehyd des Cymols, ein farbloses, angenehm riechendes Oel, das zugleich mit Cymol im Römisch-Kümmelöl vorkommt und den sauerstoffhaltigen Bestandtheil desselben bildet. Es ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether; geht durch Oxydation in Cuminsäure, durch Wasserstoff im statu nascendi in Cuminalkohol über.

3. Salicylaldehyd (salicylige Säure, Oxybenzaldehyd),

$C_7H_6O_2 = C_6H_4 . OH . CHO$,

kommt in den Blüthen und im Kraute der Spiraea ulmaria und in anderen Spiräa-Arten vor, bildet den Hauptbestandtheil des Spiräaöls, einem ätherischen Oele, welches durch Destillation der Spiräablüthen mit Wasser gewonnen wird.

Künstlich kann man es durch Oxydation von Saligenin, Salicin und Populin (vergl. Glycoside) mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhalten.

Es ist ein farbloses Oel von bittermandelartigem Geruche, das bei $-20°$ erstarrt; in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv violet gefärbt.

Durch Behandeln mit Natriumamalgam (nascirendem Wasserstoff) geht es in Saligenin, durch Oxydation in Salicylsäure über:

$$\underset{\text{Salicyl-aldehyd}}{C_7H_6O_2} + 2H = \underset{\text{Saligenin}}{C_7H_8O_2}$$

$$\underset{\text{Salicyl-aldehyd}}{C_7H_6O_2} + O = \underset{\text{Salicyl-säure.}}{C_7H_6O_3}$$

Salicylaldehyd hat den Charakter einer schwachen Säure, verbindet sich mit Basen (Metallen) und bildet neutrale und saure Salze (salicyligsaure Salze), die in Wasser schwer löslich oder unlöslich sind.

4. Zimmtaldehyd, $C_9H_8O = C_6H_5 . C_2H_2 . COH$,

bildet den Hauptbestandtheil des Zimmtöls und Cassiaöls und entsteht durch Oxydation des Zimmtalkohols. Ein farbloses, stark nach Zimmt riechendes Oel, das in Wasser untersinkt und an der Luft durch Oxydation in Zimmtsäure übergeht.

Zur Gruppe der aromatischen Aldehyde gehört auch:

5. Vanillin, $C_8H_8O_3 = C_6H_3 . OH . O . CH_3 . CHO$,

entsteht durch Oxydation des Coniferylalkohols, und bildet den angenehm aromatisch riechenden und werthvollsten Bestandtheil der Vanille, eines der kostbarsten Gewürze des Handels, das aus den schotenartigen Früchten einer im tropischen Amerika vorkommenden Orchideenart (Epidendron Vanilla) besteht. Selbst die besten Vanillesorten enthalten selten über 2 % Vanillin, das durch Ausziehen mit Aether, Schütteln mit einer Lösung von Natriumbisulfit und Zusatz von Schwefelsäure erhalten werden kann.

Seit 1875 wird dieses kostbare Aroma der Vanille künstlich durch Oxydation des Coniferins, einem in dem Cambialsafte der Fichten und anderer Nadelhölzer enthaltenen Glycoside von W. Haarmann u. Reimer in Holzminden an der Weser (Thüringen) fabrikmässig dargestellt (vergl. Coniferin). Der Saft eines Fichtenbaumes von mittlerer Grösse gibt eine Quantität Vanillin, deren Werth ca. 80 Mk. beträgt. Seit 4 Jahren wird die Fabrikation des künstlichen Vanillins auch in Frankreich (Paris) betrieben.[1])

Dieses künstliche Vanillin, das durch die Nadelholzwälder geliefert wird, ist vollkommen identisch mit dem natürlichen, in den Vanillenschoten enthaltenen Vanillin. Es bildet schöne farblose, nadelförmige Krystalle, schmilzt bei 80—81°, besitzt den aromatischen Geruch und Geschmack der Vanille, löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Gleich allen Aldehyden verbindet es sich mit Natriumsulfit; als Phenol zeigt es zugleich saure Eigenschaften, die Lösung reagirt sauer und bildet mit Basen lösliche Salze.[2]) Durch sehr energische Oxydation geht es in Vanillinsäure über.

Das künstliche Vanillin ist zwar noch ziemlich theuer, doch steht der Preis desselben weit unter dem Handelswerthe der Vanille; es wird deshalb dieses Produkt schon vielfach als Ersatz der natürlichen Vanille von Conditoren zum Würzen und Parfümiren, von Chocoladefabrikanten, Liqueur- und Essenzenfabriken benutzt, auch dem Cognac beigesetzt, um demselbon ein feineres Aroma zu ertheilen.

Es kommt sowohl rein als mit Zucker zerrieben in den Handel. Durch Auflösen in Wasser oder in Alkohol lässt es sich in jede gewünschte Zertheilnng bringen.

Vierte Gruppe:

Aromatische Säuren.

Wie schon (S. 370) erwähnt wurde, können die aromatischen Säuren als Abkömmlinge der aromatischen Kohlenwasserstoffe (Benzol-

---

[1]) Neuerdings hat C. Scheibler im Rübenrohzucker Vanillin nachgewiesen; aus welcher Substanz der Rüben dieses Spaltungsprodukt hervorgeht, ist noch nicht bekannt. (Berichte der chem. Gesellsch. 1880, S. 335.) Ferner entsteht Vanillin durch Einwirkung von Chloroform auf Guajacol bei einem Ueberschuss von Natronhydrat. (Berichte der chem. Gesellsch. 1876, S. 424.)

[2]) Das Natronsalz des Vanillins ist in der Lauge der Cellulosefabriken (S. 162) enthalten; man kann intensiven Vanillengeruch wahrnehmen, wenn man die Lauge mit Säuren behandelt und einige Tage stehen lässt. Ebenso zeigt Nadelholz zuweilen charakteristischen Vanillegeruch, wenn es längere Zeit mit Natronlauge in Berührung gewesen ist. Man hat daher schon vorgeschlagen, Vanillin als Nebenprodukt der Holzstofffabrikation zu gewinnen.

kohlenwasser-Stoffe) betrachtet werden, aus welchen sie hervorgehen, wenn ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch die Carboxylgruppe CO.OH oder CO_2H ersetzt werden. Viele davon lassen sich aus den aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Oxydation (mittelst verdünnter Salpetersäure oder Chromsäure) darstellen; andere bilden sich durch Oxydation der aromatischen Alkohole und Aldehyde, wieder andere durch Behandlung gewisser Harze mit schmelzendem Kalihydrat und synthetisch auf verschiedene andere Weise.

Wir werden von den äusserst zahlreichen aromatischen Säuren nur diejenigen näher beschreiben, welche in der Natur fertig gebildet vorkommen und Bestandtheile gewisser Pflanzenstoffe, namentlich vieler Harze und Balsame, bilden.

Die Eintheilung ist dieselbe wie die der übrigen organischen Säuren (S. 281).

I. Einwerthige (einatomige), einbasische Säuren.

Benzoësäure, $C_7H_6O_2 = C_6H_5.CO.OH$,

die dem Benzylalkohol entsprechende Säure, aus welchem sie entsteht, wenn die 2 Atome Wasserstoff des mit dem Hydroxyl verbundenen Kohlenwasserstoffs durch 1 Atom Sauerstoff substituirt werden.

Vorkommen. Es ist eine im Pflanzenreiche ziemlich verbreitete Verbindung; sie findet sich in vielen wohlriechenden Harzen und Balsamen, besonders reichlich im Benzoëharze, im Perubalsam und im Storax; in kleinen Mengen trifft man sie in verschiedenen wohlriechenden Pflanzen und Pflanzentheilen: im Samen von Evonymus europaeus (Pfaffenkäppchen), in der Vanille, im Sternanis, im Waldmeister, in Anthoxantum odoratum, in der Calmuswurzel u. m. a. In ziemlich beträchtlicher Menge soll sie auch in den Preisselbeeren vorkommen [1]) (Löw).

Darstellung. Der gefaulte Harn der Grasfresser ist so reich an Benzoësäure, dass es Fabriken giebt (zu Königsberg in Ostpreussen, zu Reichelsdorf bei Nürnberg, in München), die aus Pferde- und Kuhharn Benzoësäure (sog. Harnbenzoësäure) darstellen. [2])

---

[1]) Löw weist darauf hin, dass die Benzoësäure die Ursache sein könnte, warum die Preisselbeeren so lange der Fäulniss widerstehen.

[2]) In der Fabrik von Kaufmann in Königsberg werden aus Harn von Pferden und Rindvieh jährlich 70 Ctr. reiner Benzoësäure aus etwa 35 000 Ctr. Jauche gewonnen. (R. Biedermann, Bericht der Wiener Weltausstellung von 1873.)

Man kocht den frischen Harn entweder längere Zeit mit concentrirter Salzsäure, lässt erkalten und filtrirt die ausgeschiedene Benzoësäure ab, oder man lässt den Harn faulen, kocht ihn mit Kalkmilch, dampft das Filtrat ein und scheidet die Benzoësäure durch Uebersättigen mit Salzsäure ab. 500 Pfd. Rinder- und Pferdejauche liefern beiläufig 1 Pfd. Bonzoësäure.

Gewöhnlich wird Benzoësäure aus Benzoëharz entweder durch Sublimation (auf trockenem Wege) [1]) oder durch Kochen mit Kalkmilch und Abscheidung der Säure aus dem gebildeten benzoësauren Kalk durch Salzsäure (auf nassem Wege) dargestellt.

Künstlich kann Benzoësäure auf verschiedene Weise erhalten werden:

a. Durch Oxydation des Benzylaldehyds (Bittermandelöls) und des Benzylalkohols. Bittermandelöl geht schon beim Stehen an der Luft, rascher durch Oxydation mit Salpetersäure, mit Chromsäure etc. in Benzoësäure über.

b. Aus Hippursäure durch Kochen mit Säuren und Alkalien, oder durch Einwirkung von Fermenten beim Faulen des Harns der Grasfresser. Die Hippursäure zerfällt dabei unter Wasseraufnahme in Glycocoll und Benzoësäure:

$$\underset{\text{Hippursäure}}{C_9H_9NO_3} + H_2O = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Glycocoll oder Amidoessigsäure.}}{C_2H_5NO_2}$$

Da Hippursäure neben Harnstoff im Harn aller grasfressenden Thiere, besonders im Pferde- und Kuhharn, dann im Harn des Elephanten, der Hasen, Kaninchen, Schafe, Ziegen etc.[2]) in reichlicher Menge vorhanden ist, so erklärt sich durch obige Bildungsweise das Vorkommen der Benzoësäure im faulen Pferde- und Kuhharn.

Noch auf verschiedene andere Weise kann sich Benzoësäure bilden: durch Oxydation von Eiweissstoffen, durch trockene Destillation der Chinasäure, durch Erhitzen von Phtalsäure mit Kalk u. s. w.

Eigenschaften. Benzoësäure bildet weisse, perlmutterglänzende, dünne Blättchen oder Nadeln, ist im reinen Zustande geruchlos (die durch Sublimation aus Benzoëharz dargestellte Säure enthält eine kleine Menge eines flüchtigen Oeles, welches ihr einen angenehmen vanilleartigen Geruch ertheilt), schmeckt schwach sauer, röthet Lakmus, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösung verflüchtigt sie sich mit

---

[1]) Man bringt das gepulverte Harz in eine flache Schale oder in einen irdenen Topf, kleistert über die Oeffnung derselben weisses Fliesspapier, auf welches eine Düte aus starkem weissem Papiere gestellt wird, worauf man die Schale in ein Sandbad setzt und allmählich erhitzt. Die Benzoësäure setzt sich an die innere Wand der Düte an. Das weisse Filterpapier wirkt gleichsam als Filter für den Dampf.

[2]) Der Harn des Menschen und der fleischfressenden Thiere enthält nur Spuren von Hippursäure, dafür aber neben Harnstoff Harnsäure, die an Natrium oder Kalium gebunden ist (vergl. Harnsäure).

den Wasserdämpfen. Auf 120° erhitzt, schmilzt sie und verflüchtigt sich vollständig; ihre Dämpfe greifen die Schleimhaut an und reizen zu Husten. Zwischen zwei Uhrgläsern kann sie schon bei 100° (auf dem Wasserbade) sublimirt werden.

Leitet man ihren Dampf durch ein glühendes Rohr, so zerfällt sie in Benzol und Kohlensäure:

$$\underset{\text{Benzoësäure}}{C_7H_6O_2} = \underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + \underset{\text{Kohlensäure.}}{CO_2}$$

Dieselbe Zersetzung erleidet sie beim Erhitzen mit Kalk, wobei sich Calciumcarbonat bildet.

Neuerdings wird Benzoësäure in grossen Quantitäten in der Theerfarbenindustrie zur fabrikmässigen Bereitung von reinem Benzol gebraucht, indem man ein inniges Gemenge von 1 Thl. Benzoësäure und 3 Thln. gebranntem Kalk der Destillation unterwirft. Ausserdem wird sie in der Medicin, in der Färberei verwendet, ist auch ein vorzügliches Desinfections- und Conservirungsmittel, da sie die Eiweissstoffe coagulirt. Sie hat ähnliche antiseptische Eigenschaften wie die Salicylsäure und Carbolsäure.

Der Wasserstoff der Carboxylgruppe kann in der Benzoësäure leicht durch ein Metall vertreten werden. Dadurch entstehen die benzoësauren Salze (Benzoate), die meist in Wasser löslich sind. Setzt man zu ihrer concentrirten wässerigen Lösung eine starke Säure, z. B. Salzsäure, so scheidet sich die Benzoësäure als weisses Pulver ab. Eisenchlorid gibt in ihren wässerigen Lösungen einen röthlichen Niederschlag von benzoësaurem Eisen (Ferribenzoat).

Wird Benzoësäure Menschen oder Säugethieren eingegeben, so vereinigt sie sich beim Durchgang durch den Körper mit Glycocoll und geht in

Hippursäure (Benzoyl-Glycocoll), $C_9H_9NO_3$ über, die in den Nieren abgeschieden wird und den Organismus im Urin verlässt. Das für die Hippursäurebildung erforderliche Glycocoll (Spaltungsprodukt von Leim) wird vom Thierkörper geliefert. Die Bildung der Hippursäure aus Benzoësäure und Glycocoll lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underset{\text{Benzoësäure}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Glycocoll}}{C_2H_5NO_2} = \underset{\text{Hippursäure}}{C_9H_9NO_3} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Nicht nur Benzoësäure, sondern auch andere aromatische Stoffe, wie Chinasäure, Zimmtsäure, Bittermandelöl (Benzaldehyd) verwandeln sich im thierischen Körper in Hippursäure, indem sie wahrscheinlich zuerst in Benzoësäure übergehen, welche sich dann in den Nieren mit Glycocoll zu Hippursäure verbindet, die im Harn ausgeschieden wird.

Die Hippursäure im Harne der Pflanzenfresser verdankt ihren Ursprung jedenfalls zum Theil der Chinasäure, die in geringer Menge im Wiesenheu enthalten ist (Löw).

Man kann Hippursäure leicht aus frischem Pferde- oder Kuhharn abscheiden. Derselbe wird auf den vierten Theil seines Volumens eingedampft und dann mit Salzsäure angesäuert, wobei die Hippursäure sich krystallinisch ausscheidet. Oder man kocht frischen Pferdeharn einige Minuten mit Kalkmilch, filtrirt, concentrirt die Lösung durch rasches Eindampfen und fällt mit Salzsäure. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird sie gereinigt.

Sie bildet grosse, farblose, rhombische Prismen von schwach bitterlichem Geschmacke, ist in kaltem Wasser schwer, in kochendem Wasser und in Weingeist leicht löslich. Die Lösung reagirt sauer. Kocht man Hippursäure mit Säuren oder mit Alkalien, so spaltet sie sich unter Wasseraufnahme in Benzoësäure und Glycocoll (S. 395).

Darauf beruht die oben beschriebene Darstellung von Benzoësäure aus Pferde- und Kuhharn.

Mit Basen bilden sich hippursaure Salze, die meist in Wasser löslich und krystallisirbar sind.

Der Benzoësäure sehr ähnlich ist die

Zimmtsäure, $C_9H_8O_2 = C_6H_5 . C_2H_2 . COOH$, die sich im Storax, im Peru- und Tolubalsam und in gewissen Sorten Benzoëharz findet. Sie verhält sich den Säuren der Oelsäurereihe sehr ähnlich, entsteht durch Oxydation des Zimmtaldehyds (S. 392) oder des Zimmtalkohols (S. 391), bildet feine Nadeln oder farblose Prismen, schmilzt bei 133° und ist in kochendem Wasser leicht löslich. Oxydirende Substanzen führen sie in Bittermandelöl und Benzoësäure über; schmelzendes Kalihydrat verwandelt sie in Benzoësäure und Essigsäure.

Wird Zimmtsäure in kalte, sehr concentrirte Salpetersäure langsam eingetragen, so entstehen 2 Nitrozimmtsäuren, die Para- und Orthonitrozimmtsäure: $C_9H_7(NO_2)O_2$, welche sich durch die ungleiche Löslichkeit ihrer Aethyläther in kaltem Alkohol von einander trennen lassen. Die Orthozimmtsäure ist in Wasser unlöslich, in siedendem Alkohol löslich und schmilzt bei 240° C. In ihrer Zusammensetzung steht sie in sehr einfacher Beziehung zum Indigblau (Baeyer):

$$\underset{\text{Nitrozimmtsäure}}{C_9H_7NO_4} = \underset{\text{Indigo.}}{C_8H_5NO} + CO_2 + H_2O$$

II. Zweiwerthige, einbasische Säuren.

Die Säuren dieser Gruppe unterscheiden sich von der Benzoësäure-Gruppe dadurch, dass im Benzolreste 1 Atom H durch Hydroxyl (HO) ersetzt ist. Sie enthalten 2 Hydroxylgruppen, aber die Gruppe Carboxyl

nur einmal. In Folge dessen haben diese Säuren zugleich den Charakter der Phenole.

Salicylsäure *(Ortho-Oxybenzoësäure)*, $C_7H_6O_3 = C_6H_4.OH.COOH$ enthält 1 Atom Sauerstoff mehr als Benzoësäure, findet sich im freien Zustande neben Salicylaldehyd (S. 392) in den Blüthen verschiedener Spiräa-Arten und bildet als Salicylsäure-Methyläther den Hauptbestandtheil des flüchtigen Oeles der Blüthen von Gaultheria procumbens, das unter dem Namen Wintergrünöl (Gaultheriaöl) im Handel vorkommt.

Künstlich lässt sich die Salicylsäure durch Oxydation des ihr zugehörigen Alkohols, des Saligenins, welches aus dem Salicin der Weidenrinde (ss Glycoside) abgespalten werden kann, oder durch Oxydation von Salicylaldehyd darstellen. Sie wurde im Jahre 1838 entdeckt und steht zum Salicylaldehyd in demselben Verhältniss, wie die Benzoësäure zu Benzaldehyd (Bittermandelöl).

Salicylsäure bildet sich auch durch Schmelzen von Salicin, Cumarin, Indigo mit Kalihydrat u. dergl.

Seit 1874 wird diese Säure nach der von Prof. Kolbe in Leipzig angegebenen Methode synthetisch durch Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatrium (welches durch Sättigen von Phenol mit Aetznatron erhalten wird) fabrikmässig (von F. v. Heyden in Dresden) dargestellt.

Erhitzt man trockenes Phenolnatrium in einer eisernen Retorte auf 180 bis 250° und leitet trockene Kohlensäure ein, so wird letztere absorbirt, es destillirt Phenol über und im Rückstand bleibt basisch salicylsaures Natrium:

$$\underset{\text{Phenolnatrium}}{2\,C_6H_5.ONa} + CO_2 = \underset{\text{Basisch salicylsaures Natrium oder Dinatriumsalicylat.}}{C_6H_4.ONa.(CO.ONa)} + \underset{\text{Phenol}}{C_6H_5OH}$$

Das basisch salicylsaure Natrium wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure zerlegt, die gefällte Salicylsäure abgepresst und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Sie bildet farb- und geruchlose Prismen oder glänzende Nadeln, kommt auch als weisses Pulver im Handel vor, schmeckt schwach süsslich sauer, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich, reagirt sauer, lässt sich bei 200° sublimiren und zerfällt bei schnellem Erhitzen über 200° in Phenol und Kohlensäure:

$$\underset{\text{Salicylsäure}}{C_7H_6O_3} = \underset{\text{Phenol}}{C_6H_6O} + \underset{\text{Kohlensäure.}}{CO_2}$$

Durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure geht die Salicylsäure in Nitrosalicylsäure, $C_6H_3NO_2.OH.COOH$, über, die Eisenoxydsalze blutroth färbt.

Die Salicylsäure besitzt ähnlich wie die Carbolsäure das Vermögen, schon in geringer Menge Gährung, Fäulniss, Schimmel- und Pilzbildungen

zu verhindern, wirkt aber nicht so energisch, und hat eine geringere conservirende Wirkung als die Carbolsäure, vor der sie wieder den Vorzug hat, dass sie geruchlos und nicht giftig ist, auch innerlich bei Anwendung geringer Mengen vollkommen unschädlich ist. Nach bisherigen Erfahrungen soll selbst der tägliche Genuss von 2 g chemisch reiner Salicylsäure nicht die mindeste nachtheilige Wirkung auf das Wohlbefinden des Menschen ausüben.[1])

Wegen ihrer gährungshemmenden, antiseptischen Wirkungen wird Salicylsäure als Desinfections- und Conservirungsmittel in der Haus- und Kellerwirthschaft vielfach verwendet. In der Medicin hat sie sich schon oft als vortreffliches Mittel gegen acuten Gelenkrheumatismus und bei chronischer Gicht bewährt; in der Chirurgie wird sie als fäulnisswidriges Mittel zur Imprägnirung von Baumwolle, Charpie und allen Stoffen verwendet, welche zum Verband von Wunden dienen (vergl. Carbolsäure); in der Hauswirthschaft benutzt man sie zum Conserviren von frischem Fleisch (das mit gesättigter wässeriger Lösung von Salicylsäure übergossen und in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt wird), von Fischen, Butter, Eiern,[2]) Obst,[3]) Milch,[4]) eingemachtem Gemüse und eingemachten Früchten; in der Technik zur Conservirung von Wein (10--12 g pro Hectoliter), um Nachgährung, Trübung und Sauerwerden zu verhindern.[5])

Salicylsäure ist auch ein vortreffliches Mittel, dem Fussschweiss den üblen Geruch zu benehmen, ohne den Schweiss selbst zu unterdrücken. Man streut das Pulver entweder auf die Fusssohlen oder in die Socken.

Die lästige Schimmelbildung der Schreibtinte und anderer leicht schimmelnder Substanzen lässt sich durch Zusatz von Salicylsäure ($^1/_2$ g auf 1 l Tinte) leicht vermeiden; endlich hat man sie mit Erfolg als Mittel gegen die unangenehmen Folgen des Bienenstichs (Entzündung und Geschwulst),[6]) und eine Lösung von Salicylsäure (5 g Salicylsäure in 1 l Alkohol) sogar schon als Mittel gegen den Hausschwamm angewandt.

---

[1]) Prof. Dr. Kolbe in Leipzig hat ein Jahr lang täglich mindestens 1 g Salicylsäure auf Bier, Wein etc. vertheilt eingenommen, ohne je eine ungünstige Folge davon empfunden zu haben.

[2]) Man legt die Eier in eine Lösung von 50 g Salicylsäure und etwas Weingeist, verdünnt mit 1 l Wasser, lässt sie eine Stunde lang darin liegen und bewahrt dieselben in Kleie im Keller auf.

[3]) Von Amerika werden sehr bedeutende Quantitäten feiner Aepfel nach England exportirt und dadurch conservirt, dass man sie in Papier wickelt, welches zuvor mit einer alkoholischen Lösung von Salicylsäure getränkt und hierauf getrocknet wurde.

[4]) Bei der Milch kann man gleiche Wirkungen durch Borax erzielen.

[5]) Auch zur Conservirung von Bier für den Transport in heisser Jahreszeit wurde Salicylsäure schon angewandt; man braucht dazu aber so grosse Mengen, dass der Geschmack des Bieres darunter leidet und die Kosten zu hoch werden.

[6]) Man trachte den Stachel möglichst schnell mit einer Pincette oder durch Kratzen mit dem Fingernagel zu entfernen, drücke die Stichwunde fest aus, bis ein Tröpfchen Blut kommt, reibe die Stelle etwa einen Thaler gross mit einer Lösung von Salicylsäure in Wasser oder einer verdünnten alkoholischen Lösung ein, und bestreiche dann die Stelle mit Collodium, um den Luftzutritt zu verhindern.

Salicylsaure Salze (Salicylate). In der Salicylsäure können beide Hydroxylwasserstoffe durch Metalle vertreten werden; wird nur der Wasserstoff der Carboxylgruppe substituirt, so erhält man neutrale salicylsauren Salze, tritt zugleich auch an Stelle des im Hydroxyl enthaltenen Wasserstoffs ein Metall, so bekommt man ein basisches Salz. Die neutralen Salze (salicylsauren Alkalien) sind krystallisirbar und in Wasser meist löslich, die basischen sind schwer löslich, reagiren alkalisch, werden durch Kohlensäure zersetzt und in neutraleSalze umgewandelt.

Bei der trockenen Destillation liefern die meisten salicylsauren Salze Phenol (Carbolsäure), während kohlensaure Salze im Rückstand bleiben.

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass nur die freie Salicylsäure antiseptisch und conservirend wirkt, dass hingegen ihre Salze wirkungslos sind.

Versetzt man die wässerige Lösung freier Salicylsäure oder eines salicylsauren Salzes mit Eisenchloridlösung oder einem Eisenoxydsalz, so wird sie intensiv violet gefärbt. Mittelst dieser höchst empfindlichen und sicheren Reaktion kann man selbst sehr geringe Mengen von Salicylsäure nachweisen, — umgekehrt kann Salicylsäure oder besser eine Auflösung von salicylsaurem Kali als ein äusserst empfindliches Erkennungsmittel für Eisenoxydsalze benutzt werden.

Wird Salicylsäure innerlich verwendet, so färbt sich der Harn bald auf Zusatz von Eisenchlorid violet. Auch im Weisswein lässt sich mit Eisenchlorid Salicylsäure nachweisen, wenn er behufs Conservirung damit versetzt worden ist. Sind jedoch die Weine stark gefärbt und die Salicylsäuremengen gering, so werden etwa 50 ccm Wein mit 5 ccm Amylalkohol in einem Kölbchen einige Minuten lang stark durcheinander geschüttelt: der sich beim Stehenlassen an der Oberfläche ansammelnde Amylalkohol wird in eine Proberöhre gegossen und mit der gleichen Menge Alkohol versetzt, in welchem sich der farblose Amylalkohol auflöst. Zu dieser Lösung setzt man einige Tropfen der verdünnten Eisenchloridlösung, welche die tiefviolete Färbung hervorruft.[1])

Im Bier, Wein etc. kann der Nachweis von Salicylsäure auch dadurch geliefert werden, dass man nach Genuss dieser Flüssigkeiten den Harn darauf untersucht. Schon nach Verlauf von etwa 2—3 Stunden kann die Salicylsäure im Urin durch Eisenchlorid nachgewiesen werden. Man versetzt 20 ccm Urin mit einigen Tropfen Eisenchlorid, welches zunächst einen gelblich-weissen Niederschlag von phosphorsaurem Eisen erzeugt; nach Ausfällen der phosphorsauren Salze genügt 1 Tropfen Eisenchlorid, um die intensiv violete Färbung hervorzurufen (Blas).

Eine zweiwerthige, zweibasische Säure

mit 2 Carboxyl- und 2 Hydroxylgruppen ist die **Phtalsäure**,

$$C_8H_6O_4 = C_6H_4.COOH.COOH,$$

welche im Grossen fabrikmässig aus Naphtalin durch Oxydation mittelst Salpetersäure dargestellt wird. Durch Aufnahme von 8 Atomen Sauerstoff spaltet sich dabei das Naphtalin in Phtalsäure und Oxalsäure:

$$\underset{\text{Naphtalin}}{C_{10}H_8} + 8\,O = \underset{\text{Phtalsäure}}{C_8H_6O_4} + \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_4}$$

[1]) Dr. Weigert in „Fresenius Zeitschr. für analyt. Chemie", 19. Jahrg., S. 45.

Sie bildet sich aber auch durch Oxydation von Alizarin und Purpurin mit Salpetersäure oder in kleiner Menge durch Oxydation von Benzol oder Benzoësäure mit Braunstein und Schwefelsäure. Sie krystallisirt in weissen Blättchen oder Nadeln, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen schmilzt sie und zerfällt dann in Wasser und Phtalsäure-Anhydrid, $C_8H_4O_3$. Erhitzt man das Calciumsalz mit Kalkhydrat auf 330—350°, so zerfällt es in kohlensaures und benzoësaures Calcium:

$$\underset{\text{phtalsaures Calcium}}{2\,(C_8H_4O_4Ca)} + \underset{\text{Kalkhydrat}}{Ca(OH)_2} = \underset{\text{benzoësaures Calcium}}{(C_7H_5O_2)_2Ca} + \underset{\text{kohlensaures Calcium.}}{2\,CO_2Ca}$$

Man benutzt dieses Verhalten in manchen Fabriken, um aus Naphtalin, beziehungsweise aus Phtalsäure Benzoësäure darzustellen. In grosser Menge wird Phtalsäure seit einigen Jahren zur Darstellung prachtvoller Farbstoffe, der Phtaleïne, gebraucht (S. 384).

III. Dreiwerthige, einbasische Säuren.

Von den Säuren dieser Gruppe erwähnen wir nur die

Protocatechusäure, $C_7H_6O_4 = C_6H_3(OH)_2.CO.OH$, ein Zersetzungsprodukt, das durch Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat aus Catechin, Chinasäure, aus vielen Harzen, aus Eugenol, gewissen Gerbstoffen und anderen aromatischen Verbindungen entsteht. Sie bildet krystallinische Nadeln oder Blättchen, ist in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich und zerfällt in höherer Temperatur in Kohlensäure und Brenzcatechin.

Eisenchlorid färbt ihre Lösung dunkel blaugrün; auf nachherigen Zusatz von wenig sehr verdünnter Sodalösung wird sie prächtig blau, auf Zusatz von mehr dunkelroth gefärbt.

In naher Beziehung zu den Säuren dieser Gruppe stehen einige aromatische Säuren, die in verschiedenen Flechten vorkommen, sog. Flechtensäuren, welche wir bei den Flechtenfarbstoffen kennen lernen werden.

IV. Vierwerthige, einbasische Säuren.

Gallussäure *(Trioxybenzoësäure)*, $C_7H_6O_5 = C_6H_2(OH)_3.CO.OH$,

findet sich als Zersetzungsprodukt der Gerbsäure in geringer Menge neben dieser im freien Zustande in den Galläpfeln, im Divi-Divi (den Früchten von Caesalpinia coriaria), im Thee, im Sumach und anderen Pflanzen. Die Eichenrinden sind frei von Gallussäure oder enthalten sehr wenig.

Man gewinnt diese Säure am besten aus der Galläpfelgerbsäure (Digallussäure oder Tannin) durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Unter Aufnahme von 1 Molecül Wasser spaltet sich dieselbe in 2 Molecüle Gallussäure:

$$\underset{\text{Galläpfelgerbsäure}}{C_{14}H_{10}O_9} + H_2O = 2\ \underset{\text{Gallussäure.}}{C_7H_6O_5}$$

Dieselbe Zersetzung erleidet die Galläpfelgerbsäure durch Einwirkung eines in den Galläpfeln enthaltenen Ferments. Man kann daher auch Gallussäure darstellen, indem man mit Wasser befeuchtete gepulverte Galläpfel einige Monate hindurch bei einer Temperatur von 20—30° an der Luft stehen und schimmeln lässt. Die Gerbsäure geht allmählich in Gallussäure über, die man aus dem Rückstande durch Auskochen mit Wasser erhält.

Künstlich bildet sich Gallussäure beim Erhitzen von Dijodsalicylsäure mit überschüssigem Kaliumcarbonat auf 140—150° oder beim Schmelzen von Bromdioxybenzoësäure oder von Bromprotocatechusäure mit Kalihydrat.

Die Gallussäure krystallisirt mit 1 Molecül H_2O in seidenglänzenden, farblosen Nadeln, verliert bei 100° ihr Krystallwasser, schmilzt gegen 200°, wird beim Erhitzen auf 210° (am besten im Oelbad) vollständig zersetzt und zerfällt in Pyrogallussäure und Kohlensäure (S. 388):

$$\underset{\text{Gallussäure}}{C_7H_6O_5} = \underset{\text{Pyrogallussäure}}{C_6H_6O_3} + \underset{\text{Kohlensäure.}}{CO_2}$$

Sie schmeckt schwach säuerlich und zugleich zusammenziehend, reagirt sauer, löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether, fällt weder Leimlösungen[1]) noch Alkaloide, gibt dagegen mit Eisenoxydsalzen oder mit Eisenchlorid einen ebenso schwarzblauen Niederschlag, wie es die Gerbsäure thut; als gallussaures Eisenoxyduloxyd trägt sie zum Schwarzfärben der Tinte bei. Von thierischer Haut wird sie aus ihren Lösungen nicht aufgenommen und ist zur Lederbereitung untauglich.

Die wässerige Lösung der Gallussäure wirkt reducirend auf die Oxyde der edlen Metalle und schlägt Gold und Silber aus ihren Lösungen nieder. Setzt man zu einer Lösung von Gallussäure salpetersaures Silber, so entsteht ein weisser Niederschlag von gallussaurem Silber, der sich bald unter Abscheidung von metallischem Silber schwärzt, wobei die Gallussäure durch Oxydation in Gerbsäure übergeht.

In der Gallussäure können sämmtliche Wasserstoffatome der vier Hydroxylgruppen durch Metalle vertreten werden, wodurch Salze (gallussaure Salze oder Gallate) entstehen, die wenig beständig sind.

Sehr leicht zersetzen sich die Alkalisalze (Gallussäure in Berührung mit Alkalien), die an der Luft rasch Sauerstoff aufnehmen und durch Bildung humusähnlicher Stoffe sich braun färben.

---

[1]) Um in einem Pflanzenauszuge oder in irgend einer anderen Flüssigkeit Gerbsäure von Gallussäure zu trennen, versetzt man den Auszug mit Leimlösung, welche die Gerbsäure als gerbsauren Leim fällt, während die Gallussäure gelöst bleibt.

Durch Oxydationsmittel, wie Arsensäure, geht die Gallussäure beim Erhitzen in Ellagsäure, $C_{14}H_8O_9$, über:

$$\underset{\text{Gallussäure}}{2\,(C_7H_6O_5)} + O = \underset{\text{Ellagsäure}}{C_{14}H_8O_9} + \underset{\text{Wasser.}}{2\,H_2O}$$

Diese Säure ist auch ein Zersetzungsprodukt der Gerbsäure und bildet sich bei Einwirkung von Luft auf Gerbsäure oder Gallussäure bei Gegenwart von Wasser. Lässt man eine concentrirte wässerige Lösung von Gerbsäure oder einen starken Galläpfelauszug längere Zeit an der Luft stehen, so scheidet sie sich gemengt mit Gallussäure als gelbes Pulver ab.

In geringer Menge findet sich diese Säure neben Gerbsäure in den Galläpfeln, in der Tormentillwurzel, in der Granatwurzelrinde und in den Eichenblättern. Sie bildet den Hauptbestandtheil der unter dem Namen Bezoare bekannten Darmconcretionen einer persischen Ziegenart.

Die krystallisirte Ellagsäure, $C_{14}H_8O_9 + 2\,H_2O$, ist ein blassgelbes krystallinisches Pulver und geschmacklos, selbst in kochendem Wasser kaum löslich. In alkalischer Lösung absorbirt sie rasch Sauerstoff, die Lösung wird durch Oxydation allmählich blutroth. Eisenchlorid färbt ihre Lösungen blauschwarz wie Tinte.

In naher Beziehung zu den beschriebenen aromatischen Oxysäuren steht die Chinasäure, $C_7H_{12}O_6 = C_6H_7(OH)_4CO.OH$, welche an Kalk und organische Basen gebunden hauptsächlich in den Chinarinden, dann im Kraut der Heidelbeeren, in den Kaffeebohnen, im Wiesenheu (Loew) und wahrscheinlich in geringer Menge in vielen anderen Pflanzen (in den Blättern der Esche, Eiche, Ulme etc.) vorkommt. Man gewinnt sie als Nebenprodukt bei der Bereitung des Chinins aus Chinarinde.

Sie bildet farblose, glänzende monoklinische Prismen, löst sich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol, schmilzt bei 162° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen in Benzoësäure, Phenol, Benzol, Brenzcatechin und Hydrochinon. Durch Oxydationsmittel (Braunstein und Schwefelsäure) wird sie in Ameisensäure, Kohlensäure und Chinon gespalten. Innerlich genommen geht die Chinasäure im Körper der Menschen und Pflanzenfresser in Hippursäure über (S. 396).

Sie ist eine einbasische Säure und bildet Salze, die alle in Wasser leicht löslich sind.

In naher Beziehung zur Gallussäure und Ellagsäure stehen die

Gerbsäuren oder Gerbstoffe.

Verbreitung und Vorkommen der Gerbstoffe im Pflanzenreiche.

Sehr viele Pflanzen und Pflanzentheile, wie Eichenrinde, Weidenrinde, unreifes Obst, Schlehen u. dergl., besitzen einen herben, zusammenziehenden (adstringirenden) Geschmack, der durch organische Substanzen veranlasst wird, welche mit dem Namen Gerbstoffe oder Gerbsäuren bezeichnet werden. Diese Verbindungen sind im Pflanzenreiche so allgemein verbreitet, dass fast keine Pflanze und kein Pflanzentheil vollkommen frei davon ist.

Man findet mehr oder weniger Gerbstoff in den Blättern und in der

Rinde aller strauch- und baumartigen Gewächse, in vielen krautartigen Pflanzen, in Blumenblättern, Früchten und Wurzeln verschiedener Pflanzen.

Der Hauptsitz des Gerbstoffs sind die Rinden, die Blätter, die Schalen der Früchte und Samen.

Für uns hat das Vorkommen der Gerbstoffe in den Waldbäumen besonderes Interesse.

Unter den einheimischen Bäumen produciren die Eichen am meisten Gerbstoff. Man findet ihn vorzugsweise in der Rinde (sowohl des Stammes, als der Zweige und Wurzeln) abgelagert, dann folgen die Blätter, Knospen, jungen Triebe, Zweige und zuletzt das Holz. Das gerbstoffreichste inländische Rohmaterial bildet die Rinde junger (15 — 30jähriger) Eichen; weniger Gerbstoff enthalten die Rinden der alten Eichen, der Fichten, Lärchen, Weiden, Birken, Kastanien, Ulmen, Erlen, Buchen, Ahorne u. s. w.[1]) Sehr verschieden ist auch der Gerbstoffgehalt der Blätter: die Eichen-, Erlen-, Weiden-, Birken-, Ulmen-, Pappelblätter sind gerbstoffreicher als die Eschen-, Linden-, Ahorn-, Akazienblätter. Unter den Hölzern zeichnet sich das Eichenholz, dann das Kastanienholz,[2]) Erlenholz, Weissbuchenholz, Lärchenholz, Birkenholz, Gelbholz, Mahagoniholz durch ansehnliche Mengen von Gerbstoff aus.[3]) Das junge Holz (Splintholz) ist stets gerbstoffreicher als das alte Kernholz. Früchte und Samen enthalten in ihren Schalen oft ziemlich beträchtliche Mengen von Gerbstoff, wie z. B. Eicheln, Kastanien und Nüsse.

Es gibt aber noch viele andere einheimische gerbstoffhaltige Pflanzen und Pflanzentheile, von denen wir nur die wichtigsten nennen wollen. Unter den Wurzeln zeichnet sich die Farnkrautwurzel, insbesondere aber die Natterwurz (Polygonum bistorta), die Tormentillwurzel (Tormentilla erecta), zwei Pflanzen, die auf nassen Wiesen und Wiesenmooren häufig vorkommen, durch so beträchtlichen Gerbstoffgehalt (16—20 %) aus, dass

---

[1]) In den Baumrinden sind enthalten: Cellulose, Holzstoff, Korkstoff, Stärkemehl, Eiweisskörper, Gerbstoffe, Pectinkörper, Fette, Harze, Gummi, Farbstoffe (Phlobaphene), Krystalle von oxalsaurem Kalk u. s. w. Alle guten Gerberinden sind ziemlich reich an Stärkemehl.

[2]) Aus dem Holze der edlen Kastanie (Castania vesca) wird in Frankreich in ansehnlichen Mengen ein Gerbstoffextrakt bereitet, das nach W. Eitner 52 % Gerbstoff enthält und in Frankreich als Gerbematerial eine wichtige Rolle spielt. Ebenso kann man durch Extraktion des Eichenholzes mittelst schwach gespannter Wasserdämpfe eine bräunliche, amorphe, in Wasser leicht auflösbare Masse erzeugen, die gegen 70 % Gerbsäure enthalten soll und den Namen Quercitannin oder Eichentannin erhielt.

[3]) Die eigenthümlichen Färbungen, welche man häufig auf frischen Schnittflächen mancher Hölzer bei Einwirkung der Luft wahrnimmt, wie z. B. die dunkle Färbung bei Eiche und Hainbuche, die rothbraune Färbung beim Erlenholz, die violete beim Eschenholz rühren wahrscheinlich von Spaltungsprodukten der Gerbstoffe her.

sie schon zum Anbau im Grossen empfohlen wurden.[1] In geringer Menge findet sich Gerbstoff in den Blättern der Heidelbeeren, Brombeeren, Preisselbeeren, des Haidekrauts und anderer Ericaarten, dann in den Schoten der Hülsenfrüchte, in den Schalen der Aepfel (besonders der Holzäpfel), der Linsen, der Schlehen, in den Häuten, Kernen und Stielen (nicht im Safte) der Weintrauben,[2] im Hopfen, in den Kaffeebohnen, im Thee u. dergl. m.

In den wärmeren Ländern ist der Gerbstoffgehalt der Vegetabilien grösser als bei uns, es stammen daher die gerbstoffreichsten Handelsartikel aus jenen Gegenden.

Nach Nägeli's Beobachtungen finden sich die Gerbstoffe in Knospen, unreifen Früchten, dann in solchen Blumenblättern, die sich später roth oder blau färben (Anthocyan enthalten) im Zellsaft gelöst, sie durchdringen in manchen Fällen auch die Membranen und scheinen von Zelle zu Zelle zu diosmiren. In den Rinden der Eichen, Pappeln, Birken etc. kommen sie in hellen ölartigen Massen vor, welche durch eine Plasmahaut von dem übrigen Theil des Zellinhaltes geschieden sind. Hier bleibt der Gerbstoff, ähnlich wie die Stärke, eingeschlossen in den Zellen, in denen er sich gebildet hat und kann nur weiter geführt werden, nachdem er eine Umwandlung erfahren. Auf Zusatz von Wasser zerfallen die ölartigen Gerbstoffmassen in kleine Kugeln oder Körnchen, welche ein undurchsichtiges Conglomerat bilden; längere Einwirkung von Wasser bewirkt Lösung der Gerbstoffe.[3]

---

[1]) Fraas, Ergebnisse landw. Versuche, München, 1861, 3. Heft.

[2]) Die Traubenstiele und Kerne enthalten 6—7, die Häute 3 % Gerbsäure. Lässt man daher die Schalen, Kerne und Stiele der blauen Trauben (die sog. Treber) mit dem Moste vergähren, wie es bei der Bereitung der Rothweine geschieht, so geht eine erhebliche Menge Gerbsäure mit in den Wein über und ertheilt ihm den bekannten herben adstringirenden Geschmack. Bei der Fabrikation der Weissweine werden die Treber durch Keltern (Auspressen) der zerdrückten Trauben vor der Gährung des Mostes entfernt, weshalb Weisswein äusserst arm an Gerbsäure ist. In den Rothweinen beträgt der Gerbstoffgehalt durchschnittlich 0.15 %.

[3]) Obgleich die Gerbstoffe in Wasser leicht löslich sind, so ist doch nicht zu befürchten, dass sie aus unversehrten Zellen so rasch ausgezogen werden. Es geschieht dies im Gegentheil sehr langsam, denn selbst nach stundenlangem Liegen in Wasser sind die hellen rundlichen Gerbstoffmassen, wie sie in der Rinde von Eichen, Pappeln, Birken etc. vorkommen, wenigstens an den dickeren Stellen des Schnittes, noch fast unverändert. Beim Behandeln der Lohe mit kaltem Wasser (wie es in der Lohgrube geschieht) bleiben immer noch $1^1/_2$—2 % Gerbstoff in der Lohe ungelöst zurück. Wenn daher Lohrinde kurze Zeit beregnet wird, kann zwar etwas Gerbstoff ausgelaugt werden, die Menge desselben ist aber jedenfalls so gering, dass dadurch der Werth der Rinde nicht wesentlich beeinträchtigt wird. Starker anhaltender Regen während der Schälzeit schadet aber der Qualität der Eichenrinde. Unter allen Umständen muss Schälrinde vor Regen so viel als möglich geschützt und stets an einem trockenen Orte aufbewahrt werden

Nach Theodor Hartig ist der Gerbstoff in den Zellen der Eichenrinde während des Winters nicht gelöst, sondern in Form von Körnern enthalten, die den Stärkemehlkörnern sehr ähnlich sind. Dieses körnige, amorphe „Gerbmehl" unterscheidet sich nach Th. Hartig vom Stärkemehl dadurch, dass es in kaltem Wasser sehr leicht löslich ist, von Eisensalzlösungen schwarzblau, zugleich aber auch durch Jodlösung wie Stärkemehl blau gefärbt wird.[1])

Nägeli fand aber, dass das körnige Gerbmehl Hartig's kleinkörnige Stärke ist, welche allerdings etwas Gerbstoff aus dem Zellsaft aufgenommen hat, da sie sich mit Eisenchlorid schwachblau färbt, aber dessenungeachtet als Stärke nicht zu verkennen ist.

Allgemeiner Charakter der Gerbsäuren.

Für sämmtliche Gerbsäuren ist charakteristisch, dass es stickstofffreie, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende, feste, nicht krystallisirbare (amorphe) Körper sind, die keinen Geruch, aber einen herben zusammenziehenden (adstringirenden) Geschmack besitzen,[2]) sich in Wasser und Weingeist leicht lösen, sauer reagiren und die Fähigkeit haben, die thierische Haut zu „gerben", d. h. in eine auch nach dem Trocknen geschmeidige, der Fäulniss widerstehende Substanz, in Leder zu verwandeln. Wegen dieser letzteren werthvollen Eigenschaft erhielten diese Verbindungen den Namen Gerbstoffe. Es gründet sich darauf die umfangreiche Anwendung gerbstoffreicher Stoffe, namentlich der Rinde junger Eichen, in der Loh- oder Rothgerberei zur Lederfabrikation. Hängt man ein Stückchen von enthaarter und gereinigter thierischer Haut (sog. Blösse), oder in kaltem Wasser aufgeweichte Hausenblase längere Zeit in eine gerbsäurehaltige Flüssigkeit, so wird die Gerbsäure von der Haut (Blösse) vollkommen aufgenommen und der Lösung entzogen.[3]) Man kann dieses Verhalten benutzen, um aus Flüssigkeiten, die noch andere Substanzen enthalten, die Gerbsäure zu trennen. Aus Rothwein, Rindenabkochungen und anderen gerbstoffhaltigen Flüssigkeiten kann man die Gerbsäure durch längeres Schütteln der Flüssigkeit mit einer hinreichenden Menge groben Hautpulvers entfernen. Rothwein verliert dadurch seinen zusammenziehenden Geschmack (Gerbsäure), theilweise aber auch seine Farbe.

Den Namen „Gerbsäuren" erhielten diese Verbindungen, weil sie den Charakter schwacher Säuren besitzen und sowohl mit unorganischen als

---

[1]) Th. Hartig, über den Gerbstoff der Eiche. Stuttgart bei Cotta, 1869.

[2]) Die besten Gerberinden schmecken nicht sofort bitter und adstringirend, sondern erst nach schwachem Kauen, dann aber anhaltend und stark. Rinden mit nur 4 % Gerbsäure schmecken schwach zusammenziehend, steigt der Gerbstoffgehalt über 15 %, so wird der Geschmack unangenehm stark zusammenziehend.

[3]) Aehnlich wie die thierische Haut hat auch die Thierkohle das Vermögen, wässerigen Lösungen die Gerbsäure zu entziehen.

mit organischen Basen (Alkaloiden) Salze bilden, die mit Ausnahme der Alkalisalze schwer löslich oder unlöslich sind und sich im feuchten Zustande an der Luft sehr rasch zersetzen. Die meisten Metalle bilden mit Gerbsäure unlösliche Verbindungen. Setzt man deshalb zur Lösung eines Metallsalzes, z. B. zu essigsaurem Blei, essigsaurem Kupfer, zu Brechweinsteinlösung Gerbsäure, so werden die betreffenden Metalle in Verbindung mit Gerbsäure (als gerbsaures Blei, -Kupfer, -Antimon u. s. w.) gefällt und scheiden sich als Niederschläge ab. Man kann daher durch Metallsalze (neutrales essigsaures Blei, essigsaures Kupfer etc.) oder durch Alkaloide, dann durch thierische Haut Gerbstoffe aus Lösungen niederschlagen.

Erkennungsmittel für Gerbsäuren. Abgesehen von ihrem herben zusammenziehenden Geschmack lassen sich die Gerbstoffe auch daran leicht erkennen, dass sie nicht nur mit Metallen, sondern auch mit Leim (Gelatine, Hausenblase) und mit Eiweissstoffen unlösliche Verbindungen eingehen. Setzt man deshalb zu einer gerbstoffhaltigen Flüssigkeit Leim oder Eiweisslösung, so wird die Gerbsäure in Verbindung mit Leim (als gerbsaurer Leim) oder in Verbindung mit Eiweiss niedergeschlagen. [1])

Im Rothwein, in wässerigen Abkochungen der Lohrinde, Fichten-, Weidenrinde, der Eichen-, Erlenblätter und anderen gerbstoffhaltigen Flüssigkeiten kann man mit Leim- oder Gelatinelösung die Gerbsäure leicht erkennen und ausfällen; ebenso lassen sich gelöste Eiweissstoffe, z. B. im Bier durch Zusatz von Gerbsäure leicht nachweisen. [2])

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Gerbsäuren zu Ferri- oder Eisenoxydsalzen: es gibt Gerbsäuren, die mit Eisenchlorid oder einem löslichen Eisenoxydsalze (essigsaurem Eisen oder schwefelsaurem Eisenoxyd) einen tintenartigen schwarzblauen Niederschlag geben und solche, die damit grüne (grünlichschwarze oder braungrüne) Niederschläge von gerbsaurem Eisenoxyd verursachen. Man unterscheidet deshalb eisenbläuende und eisengrünende Gerbstoffe.

Zur ersten Gruppe gehört die Gerbsäure der Eichenrinde, der Galläpfel, der Knoppern, der Weiden- und Tannenrinden; zur zweiten Gruppe die Gerbsäure der Fichten-, Lärchen-, Birken-, Schwarzerlen-, Eschenrinde, die Gerbsäure in der Chinarinde, im Catechu, in den Kaffeebohnen, im

---

[1]) Leim- oder Gelatinelösung ist ein so empfindliches Reagens auf Gerbsäure, dass Flüssigkeiten, die nur 0.005 % Gerbsäure enthalten, durch wenig Leimlösung noch getrübt werden. Umgekehrt kann 1 Theil Leim in 5000 Theilen Wasser gelöst, noch durch eine Gerbsäurelösung erkannt werden.

[2]) Die Gerbsäure im Hopfen trägt beim Kochen der Bierwürze vorzugsweise zu Klärung derselben bei, indem sie die Eiweisstoffe niederschlägt.

Thee, im Hopfen und anderen Pflanzen. Nicht selten kommen in den Organen einer und derselben Pflanze verschiedene Gerbstoffe (eisenbläuende und eisengrünende) vor. Dieses eigenthümliche Verhalten der Gerbstoffe zu Eisenoxydsalzlösungen scheint aber nur von der Beimischung fremder Stoffe herzurühren; dann eisenbläuende Gerbstoffe, z. B. Galläpfelgerbsäure, fällen Eisenoxydsalze grün, wenn die wässerigen Auszüge mit Weinsäure oder Essigsäure vermischt werden, andererseits färben die eisengrünenden Gerbsäuren bei Gegenwart einer sehr geringen Menge Alkali die Eisenoxydsalze schwarzblau.

Je nachdem blaufärbende oder grünfärbende Gerbstoffe vorhanden sind, nehmen gerbstoffhaltige Flüssigkeiten (Rothwein, der Wasserauszug von Rinden, Baumblättern etc.) oder die Querschnitte gerbstoffhaltiger Pflanzentheile (Knospen, Stengel, Zweige etc.) auf Zusatz einer verdünnten Eisenchloridlösung eine tintenartig blauschwarze oder grünlichschwarze Farbe an.

Eisenlösung (Eisenchlorid oder essigsaures Eisen) ist somit ein äusserst empfindliches Reagens auf Gerbstoffe. Befeuchtet man die innere Seite der Baumrinden oder einen kleinen Quer- oder Längsschnitt derselben mit einem Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung, so färben sich dieselben in kurzer Zeit tintenartig blauschwarz oder schmutziggrün. Dasselbe ist der Fall, wenn man den Querschnitt eines gerbstoffhaltigen Holzes (Eichenholz, Erlenholz, Lärchenholz etc.) mit verdünnter Eisenchloridlösung betupft.[1])

Ueberall, wo Eisen mit einer gerbstoffhaltigen Substanz bei Luftzutritt und Gegenwart von Wasser in Berührung kommt, bildet sich Tinte, d. h. gerbsaures Eisenoxyduloxyd. Dadurch erklärt sich das Schwarzwerden nasser eichener Fässer durch eiserne Reife, die schwärzliche Färbung des Messers beim Schälen der Aepfel, beim Abschneiden eines Eichenzweiges, beim Zerschneiden der Nussschalen oder bei Berührung mit gekochten Linsen. Hölzer, welche Gerbstoff enthalten, wie Eichen, Erlen, Weissbuchen u. dergl. färben den mit der Säge oder Axt hervorgebrachten Schnitt tintenartig schwarz.

Auf die Eigenschaft der Gerbsäuren, mit Eisensalzen tintenartige schwarzblaue Verbindungen zu bilden, gründet sich die Anwendung der gerbstoffreichen Galläpfel zur Tintenbereitung[2]) und die Verwendung

---

[1]) Eine Düngung mit Eisensalzen bringt in Pflanzen, welche reich an Gerbstoff sind, eine dunklere Färbung hervor; man hat hiervon in der Hortensiazucht Gebrauch gemacht.

[2]) Der schwarzblaue Farbstoff oder Niederschlag der Tinte besteht aus gerbsaurem und gallussaurem Eisenoxyduloxyd; er bildet sich, wenn Gerbstoff (Galläpfel) mit einem Eisenoxydulsalz (Eisenvitriol) längere Zeit der oxydirenden Einwirkung der Luft ausgesetzt wird. Damit das schwarzblaue gerbsaure Eisenoxyduloxyd sich nicht als Niederschlag absetzt, sondern in der Tinte suspendirt bleibt, wird arabisches Gummi zugesetzt. Die alte schwarze

verschiedener gerbstoffhaltiger Stoffe in der Färberei zum Schwarz- und Graufärben der Zeuge.

Mikrochemischer Nachweis der Gerbsäuren. Um Gerbsäure direkt in Pflanzengeweben zu erkennen, legt man diese mehrere Tage in eine gesättigte Lösung von essigsaurem Eisen oder von Eisenchlorid und wäscht nachher aus. Die Durchschnitte so präparirter Pflanzentheile erscheinen dann entweder tintenartig oder grün gefärbt, je nachdem blaufärbende oder grünfärbende Gerbsäure vorhanden ist.

Man kann auch die frischen Schnitte von Pflanzentheilen sogleich mit Eisenchloridlösung benetzen und unter dem Mikroskop beobachten, ob sie sich tintenartig oder grün färben.

Ein sehr gutes mikrochemisches Reagens für Gerbsäure ist auch Kaliumbichromat. Man legt krautartige Pflanzen 2—3 Tage, holzartige Theile etwa 7 Tage in eine verdünnte Lösung dieses Salzes und untersucht nachher die Pflanzentheile auf beliebig geführten Durchschnitten. Alle Gewebe, die Gerbsäure enthalten, werden dadurch dunkel (rothbraun) gefärbt.

Leichte Zersetzbarkeit der Gerbstoffe. Nur wenige organische Pflanzenbestandtheile sind so leicht veränderlich und zur Zersetzung geneigt, wie die Gerbsäuren. Je nach der Natur der Gerbsäuren sind aber die Zersetzungsprodukte verschieden. Schon eine wässerige Lösung der Galläpfelgerbsäure verändert sich an der Luft sehr leicht; sie färbt sich nach längerer Zeit gelb und die Gerbsäure geht durch Oxydation unter Entwickelung von Kohlensäure in Gallussäure über. Gleichzeitig

---

Galläpfeltinte verdient vor den meisten neueren Tinten den Vorzug. Man erhält die dauerhafteste schwarze Tinte auf folgende Weise: 1 kg gestossene Aleppo-Galläpfel werden mit 2 l Spiritus unter Erwärmung bei einer Temperatur von 40—60° C. digerirt; ist etwa die Hälfte des Spiritus verdunstet, so setzt man noch 3 l Wasser hinzu, rührt gut um und filtrirt durch Leinwand. Dieser erhaltenen klaren Lösung werden dann 250 g Glycerin und 250 g arabisches Gummi nebst 500 g in Wasser gelöster Eisenvitriol zugesetzt. Man rührt diese Mischung einige Tage lang von Zeit zu Zeit durch, lässt sie klar werden und füllt sie dann in gut gepfropfte Flaschen.

Eine sehr empfehlenswerthe Vorschrift zur Bereitung einer billigeren guten Schreibtinte ist folgende: 12 Theile grob gepulverte Galläpfel werden mit 120 Theilen Wasser gekocht, die Abkochung filtrirt und dann 5 Theile Eisenvitriol und 5 Theile arabisches Gummi im gelösten Zustande zugesetzt. Alizarin-Tinte wird zum Verdunkeln der Farbe noch mit etwas Indigolösung (Indigoschwefelsäure) versetzt. Zu demselben Zweck verwendet man öfters auch Blauholzauszug (Blauholz-Galläpfeltinte).

bilden sich zahlreiche Pilze (Schimmel), welche die Zersetzung des Gerbstoffes beschleunigen.[1])

Viel rascher erfolgt Oxydation und Zersetzung der Gerbstoffe bei Gegenwart von Alkalien (Kali, Natron, Ammoniak oder alkalischen Erden, gebranntem oder gelöschtem Kalk) unter Bildung von braunen humusartigen Körpern. Auf Zusatz von überschüssigem Alkali nimmt eine wässerige Gerbsäurelösung sogleich eine röthlichgelbe Farbe an, wird dann rothbraun und braungelb. Diese Reaktion ist so empfindlich, dass man eine farblose Flüssigkeit, die nach Zusatz von überschüssigem Kali oder Natron farblos bleibt, als frei von Gerbsäure betrachten kann.

In vegetabilischen Substanzen, wie in Eichenblättern, im Haidekraut, in Sägespänen von Eichenholz u. s. w. lässt sich Gerbstoff durch Vermischen mit Kalk, Asche etc. sehr leicht zerstören. Durch kräftige Oxydationsmittel, wie Chromsäure, übermangansaures Kali (Kaliumpermanganat), durch Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure, werden die Gerbstoffe im gelösten Zustande ebenfalls rasch oxydirt und zerstört.

Wegen ihrer grossen Begierde, Sauerstoff aufzunehmen, entziehen Gerbstoffe vielen Metalloxyden den Sauerstoff und wirken desoxydirend oder reducirend: Eisenoxyd- und Kupferoxydsalze verwandeln sie beim Erhitzen in Oxydulsalze, aus Quecksilber- und Silbersalzen scheiden sie langsam, aus Goldchlorid rasch das Metall ab.[2])

Sehr leicht werden die Gerbstoffe auch durch längeres Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien und durch Einwirkung von Fermenten zersetzt. Die meisten zerfallen dabei in Zucker (wesentlich Traubenzucker) und in ein zweites Spaltungsprodukt, das nach der Natur der Gerbsäuren entweder eine Säure oder eine amorphe, braunrothe Substanz (Phlobaphen) ist, welche in allen ihren Eigenschaften sehr viel Aehnlichkeit mit den braunrothen oder rothen Farbstoffen der Rinde und Borke der Bäume und Sträucher hat. Durch Ausziehen der Rinde mit verdünntem Ammoniak, Fällen des Auszugs mit Salzsäure und sorgfältiges Auswaschen des braunrothen Niederschlages kann man die Phlobaphene aus Kiefernrinde und anderen Baumrinden leicht abscheiden und darstellen.

---

[1]) Die leichte Zersetzbarkeit der Gerbstoffe kann man auch bei Rothweinen beobachten. Die Absätze, welche sich beim Lagern derselben in den Flaschen bilden, bestehen aus mehr oder weniger verändertem Gerbstoff, gemengt mit Farbstoffen.

[2]) Liegen gerbstoffreiche Vegetabilien (Eichenblätter, Eichenholz, Haidekraut etc.) an Orten, zu denen wenig Sauerstoff gelangen kann, z. B. unter Wasser oder im Untergrunde eines nassen Bodens, so beansprucht die Gerbsäure den Sauerstoff für sich und hemmt und verzögert die Verwesung oder Oxydation der Pflanzenfaser. Es beruht darauf jedenfalls die bekannte Erfahrung, dass unter allen Hölzern das Eichenholz nicht nur an der Luft, sondern namentlich auch unter Wasser die längste Dauer hat. Auch das gerbstoffhaltige Erlenholz ist ein gutes Wasserholz.

Vollkommen reine Galläpfelgerbsäure (Tannin) liefert durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder mit überschüssigem Natron als Spaltungsprodukt nur Gallussäure und keinen Zucker, Eichengerbsäure gibt bei gleicher Behandlung Zucker, aber keine Gallussäure, sondern Eichenroth, eine braunrothe dem Rindenfarbstoff der Eichen sehr ähnliche Substanz, Erlengerbsäure (im Erlenholz) spaltet sich dabei in Zucker und Erlenroth; Chinagerbsäure in Zucker und Chinaroth; Kastaniengerbsäure in Zucker und Kastanienroth u. s. w. Auch die Gerbstoffe der Weidenrinde, der Valonia u. a. liefern bei gleicher Behandlung Zucker.

Mit Ausnahme der vollkommen reinen Galläpfelgerbsäure verhalten sich demnach die meisten Gerbsäuren beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien wie die Glycoside Verbindungen, die im Pflanzenreiche sehr verbreitet sind. Viele Chemiker rechnen deshalb die Gerbstoffe zu den Glycosiden und reihen sie dieser Gruppe ein.

Die Gerbstoffe werden endlich auch durch Erhitzen, d. h. durch trockene Destillation zersetzt und in einfachere Verbindungen umgewandelt. Je nach der Natur der Gerbsäuren sind aber auch hier die Zersetzungsprodukte verschieden: aus der in den gewöhnlichen und chinesischen Galläpfeln, dann in den Knoppern vorkommenden Gerbsäure erhält man bei der trockenen Destillation als Hauptprodukt Pyrogallussäure (S. 388), während die Gerbsäure in der Rinde von Eichen, Fichten, Birken, Buchen, Weiden, im Divi-Divi, in der Valonia hierbei keine Pyrogallussäure, sondern vorzugsweise Brenzcatechin oder Pyrocatechin (S. 386) liefert.

Da nur solche Gerbstoffe als identisch betrachtet werden können, welche in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten vollkommen mit einander übereinstimmen, also auch bei der trockenen Destillation, beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien, durch Einwirkung von Fermenten etc. dieselben Zersetzungsprodukte liefern, so muss nach Obigem die Gerbsäure in den Galläpfeln verschieden sein von der Gerbsäure der Eichenrinde, obgleich beide sich mit Eisenoxydsalzen blauschwarz färben.

Solche Pflanzenstoffe, deren Gerbsäuren durch Einwirkung von Fermenten oder durch Kochen mit verdünnten Säuren keine Gallussäure und bei der trockenen Destillation keine Pyrogallussäure liefern, wie die Gerbsäure in der Eichen- und Fichtenrinde, sind zum Gerben der Haut geeigneter und geben besseres Leder als die Gerbsäure der Galläpfel.

Es lässt sich demnach der Werth eines Gerbmaterials nicht allein nach dessen Gerbstoffgehalt beurtheilen; die Qualität des erzeugten Leders hängt auch von der Art des Gerbstoffs und von anderen theilweise noch unbekannten Eigenschaften der Gerbmaterialien ab.

Da aber die verschiedenen im Pflanzenreiche vorkommenden Gerbsäuren

sich wegen ihrer leichten Veränderlichkeit schwierig vollkommen rein abscheiden lassen und unsere Kenntnisse über dieselben noch sehr mangelhaft sind, so muss der Gerber durch vergleichende Gerbversuche die Güte oder Qualität eines Gerbmaterials selbst feststellen.

Die einzige Gerbsäure, die genau untersucht und studirt wurde, ist die Gerbsäure der Galläpfel, welche sich am leichtesten rein darstellen lässt.

Bildung und physiologische Bedeutung der Gerbsäuren in den Pflanzen.

Bis jetzt kennen wir mit Bestimmtheit noch nicht die Stoffe, durch deren Metamorphose die Gerbsäuren in den Pflanzen entstehen, es fehlt uns überhaupt noch jeder tiefere Einblick in die Bildungsweise derselben, und wir müssen uns bezüglich dieser Frage vorläufig mit theoretischen Vermuthungen begnügen.

Jedenfalls wird Gerbstoff nicht durch direkte Assimilation gebildet, sondern ist ein Umwandlungsprodukt gewisser anderer organischer Pflanzenbestandtheile.

Früher hielt man die Gerbstoffe für Zersetzungsprodukte des Zellstoffs abgestorbener Zellen; viele Erscheinungen und Beobachtungen sprechen aber dafür, dass nicht die Cellulose, sondern sehr wahrscheinlich das Stärkemehl (Amylum) die Muttersubstanz ist, aus welcher durch chemische Umsetzung (Oxydation und Abgabe von Kohlensäure) die Gerbstoffe sich bilden.[1]) So hat J. Sachs nachgewiesen, dass beim Keimen mancher Samen, die keine Gerbstoffe enthalten, schon mit der ersten Regung der Gewebebildung mehr oder weniger Gerbstoff wahrscheinlich auf Kosten des Stärkemehls oder des fetten Oeles erzeugt wird. Ebenso scheint beim Erwachen der Bäume im Frühjahr Stärke in Gerbsäure sich zu verwandeln, denn es vermehrt sich der Gerbsäuregehalt zu dieser Zeit, während Stärke allmählich verschwindet (Querc. pedunculata, Acer platanoides, Salix alba, Betula alba). R. Sachsse ist sogar geneigt, die Gerbsäure als eine Uebergangsbildung der Stärke in Cellulose anzusehen, da dieser Uebergang immer unter Entwickelung von Kohlensäure stattfindet und von dem Auftreten an Gerbstoffen begleitet ist.[2])

Wiesner hält den Gerbstoff für ein Mittelglied, durch welches die Kohlenhydrate (Stärke, Cellulose) mit den Harzen verbunden sind; er hat beobachtet, dass bei der Harzbildung die Zellwände der verharzenden Gewebe vor ihrer völligen Umsetzung in Harz grosse Mengen von Gerbstoff bilden. Schon Hlasiwetz hat gelegentlich seiner Untersuchungen über

---

[1]) Thatsache ist, dass alle gerbstoffreichen Gerberinden zugleich reich an Stärkemehl sind.

[2]) R. Sachsse a. a. O. S. 113.

die Harze[1]) auf eine chemische Beziehung zwischen gewissen Harzen und Gerbstoffen hingewiesen, indem er bei einer Reihe von Harzen und Gerbstoffen durch Schmelzen mit Kalihydrat dieselben Zersetzungsprodukte (Protocatechusäure, Essigsäure, Phloroglucin) erhielt.

Aus allen diesen Beobachtungen geht hervor, dass sehr wahrscheinlich Stärkemehl in letzter Instanz das Material für die Bildung der Gerbstoffe liefert. Sehr beachtenswerth ist, dass alle guten Gerberinden zugleich viel Stärkemehl enthalten. Je günstiger daher die Boden- und klimatischen Verhältnisse für die Bildung von Stärkemehl sind, desto mehr Gerbstoff wird in den Pflanzen erzeugt werden können. Hinreichende Wärme, Licht und Feuchtigkeit, genügende Anzahl von Blättern und kalireicher, nicht zu thonreicher, tiefgründiger Boden werden deshalb die ersten Bedingungen für reichliche Gerbstoffproduktion sein. Es erklärt sich dadurch, warum die warmen Länder die gerbstoffreichsten Materialien liefern und warum die werthvollste Schälrinde bei uns aus jenen Gegenden kommt, wo der Wein gut gedeiht.

Fragen wir nach der physiologischen Bedeutung der Gerbsäure in den Pflanzen, so lassen sich auch darüber nur Vermuthungen aussprechen. Es ist noch nicht entschieden, ob und in welcher Weise die Gerbstoffe sich am Stoffwechsel und an der Gewebebildung der Pflanzen betheiligen.

Einige Pflanzenphysiologen nehmen an, dass sie gleich den Harzen nutzlose Nebenprodukte des Stoffwechsels darstellen, welche in bestimmten Zellen abgelagert werden; andere sind der Ansicht, dass sie unter Umständen gleich dem Stärkemehl und anderen Kohlenhydraten Material für die Bildung neuer Zellen und Gewebe liefern können, also beim Wachsthum der Pflanzen eine gewisse Rolle spielen. Man kann die Gerbstoffe als Nebenprodukte des Stoffwechsels ansehen, wenn sie sich während der Keimung der Samen oder während des Wachsthums der Pflanzenorgane in den Geweben anhäufen, dagegen kann man sie als Baustoffe betrachten, wenn sie sich während dieser Periode vermindern oder gänzlich verschwinden. Da nun z. B. bei der Keimung der gerbsäurehaltigen Eicheln und Kastanien der Gerbstoffgehalt sich nicht vermindert, sondern sich sogar noch zu vermehren scheint, so kann man daraus schliessen, dass Gerbstoff bei der Keimung dieser Samen kein Material für die Bildung neuer Zellen und Gewebe liefert, also als Baustoff für die Zellenbildung nutzlos ist (Sachs).

Th. Hartig dagegen betrachtet den Gerbstoff ähnlich wie das Stärkemehl als einen Reservestoff der Bäume, der im Frühjahr im Safte derselben aufgelöst wird und Material für die Entwickelung der Knospen, neuen Triebe und Blätter bildet. Im Sommer und Herbst wird nach Hartig's Anschauung Gerbstoff wieder neu erzeugt und in verschiedenen Pflanzen-

[1]) Annalen der Chemie, 134. Bd., S. 265.

geweben bis zur Wiederverwendung im kommenden Jahre abgelagert. Deshalb sollen nach Hartig die schwachen Zweige (Reiser) der Eichen im Frühjahr nur halb so viel Gerbstoff enthalten als im Winter.

Auf Grund mikroskopischer Untersuchungen der Gewebetheile des Spitzahorns in der Frühjahrsperiode spricht dagegen Schröder die Ansicht aus, dass Gerbstoffe kein Reservematerial bilden können, sondern dass sie im Gegentheil in der Reservestoffperiode gebildet werden.

J. Schell untersuchte viele keimende Samen und Pflanzenstengel mikrochemisch auf ihren Gerbsäuregehalt und gelangte zu dem Resultate, dass die Gerbstoffe bald als Baumaterial dienen, bald als nutzlose Nebenprodukte auftreten. Als Baumaterial werden die Gerbstoffe nach dessen Beobachtungen nur dann verwendet, wenn in der Pflanze Stärkemehl oder Fette fehlen oder wenig vorhanden sind; in allen anderen Fällen, wenn die Pflanzen viel Stärkemehl oder Oel enthalten, lagern sich die Gerbstoffe als nutzlose Nebenprodukte ab.

Sehr wahrscheinlich spielen gewisse Gerbstoffe bei der Erzeugung vegetabilischer Farben, namentlich bei der Bildung der blauen und rothen Blumenfarbstoffe und der rothen herbstlichen Laubblätter eine bedeutende Rolle; ebenso ist kaum zu bezweifeln, dass die braunen Farbstoffe (Phlobaphene) der Rinden und Borken der Bäume und Sträucher Zersetzungsprodukte (Oxydationsprodukte) der Gerbstoffe sind.

Bestimmung des Gerbstoffgehaltes in Pflanzen und Pflanzentheilen.

Wegen der vielfachen Verwendung, welche gerbstoffhaltige Pflanzentheile in der technischen Industrie (Gerbereien und Färbereien) finden, hat die quantitative Bestimmung des Gerbstoffgehaltes derselben grosse Bedeutung.

Wenn es auch, wie oben bemerkt, bei der Wahl der Gerbmaterialien nicht allein auf dessen Gerbstoffgehalt ankommt, so gibt derselbe doch den Vergleichungsmaassstab innerhalb verschiedener Sorten eines und desselben Materials ab. Von verschiedenen Eichenrinden wird diejenige den grössten Werth haben, welche am meisten Gerbstoff enthält.

Die Praktiker und Händler beurtheilen die Güte der Gerbmaterialien in der Regel nach gewissen äusseren Merkmalen, die aber häufig trügen. Um sicherer zu sein, wird mitunter noch das spec. Gewicht des wässerigen Auszugs einer bestimmten Quantität des Gerbmaterials mit einem nach dem Princip der Aräometer construirten Lohmesser ermittelt; je grösser dasselbe ist, desto besser ist das Material. Da aber beim Kochen mit Wasser aus dem Gerbmaterial nicht blos Gerbsäure, sondern auch andere Stoffe in die Lösung übergehen, welche auf das spec. Gewicht derselben Einfluss haben, so kann diese Probe nicht genau sein.

Wenn es sich daher um eine genauere Werthbestimmung irgend eines Gerbmaterials handelt, muss der Gerbstoffgehalt desselben direkt ermittelt werden. Wir besitzen gegenwärtig eine grosse Anzahl von analytischen Methoden zur Bestimmung des Gerbsäuregehaltes; alle gründen sich auf irgend eine der uns bekannten Eigenschaften der Gerbsäure.

Im Nachstehenden sind die Principien der wichtigsten bekannten Gerbsäurebestimmungsmethoden kurz angegeben; ausführlich sind jene bechrieben, welche für praktische Zwecke empfohlen werden können.

Die wichtigsten Methoden der Gerbstoffbestimmung.

Vor Allem ist bei der Untersuchung der Gerbmaterialien darauf zu sehen, ein richtiges Durchschnittsmuster der zu analysirenden Substanz zu erhalten; dann muss dasselbe auf einer Handmühle möglichst zerkleinert und aus einer bestimmten Probe (2—20 g) durch wiederholtes (3—4maliges) längeres Auskochen mit Wasser sämmtlicher Gerbstoff in Lösung gebracht werden.

I. Müller'sche Methode.

Das älteste Verfahren gründet sich auf das Verhalten der Gerbsäure zu Leimlösung. Man fällt die Gerbsäure aus dem wässerigen Auszug durch eine titrirte Leim- oder Gelatinelösung, welche man zu dem vollständig erkalteten Auszug so lange zufliessen lässt, bis keine Trübung mehr erfolgt. Die Gerbsäure ist vollständig gefällt, sobald das Filtrat etwas überschüssigen Leim oder Gelatine enthält.

Dieses Verfahren wurde zuerst von Warrington[1]) und später von Fehling beschrieben.[2]) G. Müller verbesserte es durch Zusatz von etwas Alaun zur Leimlösung, wodurch sich der Niederschlag besser absetzt.[3])

Ausführung derselben.

Man löst 4 g guten, in Wasser vollständig löslichen Kölner Leim und 1 g gepulverten Alaun durch Erwärmen auf dem Wasserbade in destillirtem Wasser, verdünnt zu 120 ccm und bewahrt diese Probeflüssigkeit an einem dunklen Orte auf. Zur Titrirung derselben wird 1 g reiner bei 100° getrockneter Gerbstoff (Tannin) in Wasser gelöst und auf 100 ccm verdünnt. Von dieser Lösung werden 25 ccm herausgenommen und mit der kalten Leimlösung aus einer Bürette unter fortwährendem Umrühren tropfenweise so lange versetzt, bis die zuletzt einfallenden Tropfen nach dem Absetzen des Niederschlages keinen

---

[1]) Polytechn. Journ. (1847), 104. Bd., S. 316.

[2]) Dingl. polytechn. Journ. (1853), 133. Bd., S. 53.

[3]) Dingl. polytechn. Journ., 151. Bd., S. 69; Wagner, Handbuch der Technologie, 5. Bd., S. 18; Wagner, Jahresber. d. chem. Techn. 1867, S. 664; Bolley, Handbuch der chem.-techn. Untersuchungen. Eine Modification der Müller'schen Methode gibt Fraas in „Ergebnisse landwirthschaftl. und agriculturchem. Versuche", München, 1861, 3. H., S. 41; 1863, 4. H., S. 67.

Niederschlag mehr erzeugen und sämmtliche Gerbsäure gefällt ist. Um zu erkennen, ob genug oder zu viel Leimlösung zugesetzt wurde, bringt man nach dem Absetzen oder Abfiltriren des Niederschlages einige Tropfen des Filtrats auf 2 Uhrgläser, stellt sie auf schwarzes Papier und bringt dann in das eine einen Tropfen Leimlösung, in das andere einen Tropfen Gerbsäurelösung. Entsteht durch Leim eine Trübung, so ist noch nicht genug Leimlösung zugefügt und man fährt fort, vorsichtig tropfenweise zuzusetzen. Wird dagegen durch Gerbsäure eine Trübung hervorgebracht, so ist zu viel Leim zugesetzt und man muss die Bestimmung wiederholen, wobei man weniger Leimlösung anwendet. Bei vorsichtigem Zusatze wird man schliesslich auf den Punkt kommen, wo nur ein Minimum von Leim überschüssig angewendet ist, und dieses ist das Ende der Operation.

Hat man zur Fällung obiger 0.25 g Gerbsäure 8 ccm der Leimlösung verbraucht, so fällen 100 ccm der Leimlösung 3.1 g Gerbstoff.

Zu einer Untersuchung kocht man 4 g zerkleinerte Lohe 3—4mal mit erneuerten Mengen destillirten Wassers aus, giesst die gesammten Flüssigkeiten, ohne zu filtriren, mit der ausgekochten Rinde in ein Becherglas, lässt vollständig erkalten und setzt aus einer in 50 ccm getheilten Bürette von der Leimlösung unter beständigem Umrühren zuletzt tropfenweise so lange hinzu, bis alle Gerbsäure gefällt und obige Endreaktion eingetreten ist.

Hat man 12.4 ccm Leimlösung verbraucht, so waren in der Abkochung von 4 g Rinde 0.38 g Gerbstoff vorhanden, mithin in 100 g Rinde 9.5%.

Um das raschere Absetzen des Niederschlages zu erreichen, empfiehlt Fr. Schulze, sowohl die Leimlösung, als auch den Gerbstoffauszug mit Salmiak zu sättigen.[1]) Nach Salzer sollen die Lösungen nicht ganz mit Salmiak gesättigt sein.[2])

Trotz der vorgeschlagenen Verbesserungen hat die Methode der Gerbstoffbestimmung mit Leimlösung den Nachtheil, dass die Endreaktion nicht sicher erkannt werden kann, weshalb die gefundenen Procentzahlen in der Regel zu hoch ausfallen.

2. Hammer'sche Methode. Gerbsäure wird bekanntlich aus wässerigen Lösungen von enthaarter und gereinigter thierischer Haut (sog. Blösse) vollständig aufgenommen, während andere vorhandene Stoffe gelöst bleiben (S. 406). Hammer hat daher vorgeschlagen, zuerst das spec. Gewicht des wässerigen Auszuges einer bestimmten Quantität des Gerbmaterials zu bestimmen, sodann die Gerbsäure durch Schütteln mit einer hinreichenden Menge gewaschener, trockner geraspelter Blösse (Hautpulver) zu entfernen und nach dem Filtriren abermals das spec. Gewicht zu ermitteln. Die erfolgte Abnahme des spec. Gewichts ist proportional dem Gehalte an Gerbsäure. Hat man eine Tabelle, welche die Beziehungen zwischen dem Gehalte und dem spec. Gewichte der Gerbstofflösungen von verschiedener Concentration erkennen

[1]) Wagner, Jahresber. d. chem. Technol. 1866, S. 611; Dingl. polytechn. Journ. (1866), 182. Bd., S. 155.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1868, S. 70.

lässt, so kann aus der gefundenen Differenz beider spec. Gewichtsbestimmungen der Gerbstoffgehalt der Lösung sofort ermittelt werden.[1])

Da die Hammer'sche Gerbstoffbestimmungsmethode bei sorgfältiger Ausführung befriedigende Resultate liefert und zu jenen einfachen Methoden gehört, die auch von den Praktikern benutzt werden können, so wird im Nachfolgenden dieses Verfahren ausführlicher beschrieben.

Löst man verschiedene Quantitäten reiner Galläpfelgerbsäure (Tannin) in je 100 Theilen destillirtem Wasser auf und bestimmt bei 17.5° C. das spec. Gewicht der Lösungen, so erhält man folgende

Tabelle über den Gehalt einer wässerigen Gerbsäurelösung bei 17.5° C.

Procente an reiner Gerbsäure	Spec. Gewicht	Procente an reiner Gerbsäure	Spec. Gewicht	Procente an reiner Gerbsäure	Spec. Gewicht
0	1.0000	3.50	1.0140	7.00	1.0283
0.25	1.0010	3.75	1.0150	7.25	1.0293
0.50	1.0020	4.00	1.0160	7.50	1.0304
0.75	1.0030	4.25	1.0171	7.75	1.0314
1.00	1.0040	4.50	1.0181	8.00	1.0324
1.25	1.0050	4.75	1.0191	8.25	1.0334
1.50	1.0060	5.00	1.0201	8.50	1.0345
1.75	1.0070	5.25	1.0211	8.75	1.0355
2.00	1.0080	5.50	1.0222	9.00	1.0365
2.25	1.0090	5.75	1.0232	9.25	1.0375
2.50	1.0100	6.00	1.0242	9.50	1.0386
2.75	1.0110	6.25	1.0252	9.75	1.0396
3.00	1.0120	6.50	1.0263	10.00	1.0406
3.25	1.0130	6.75	1.0273		

Mit Hilfe dieser Tabelle kann man in jeder reinen Gerbsäurelösung durch blosse Ermittelung ihres spec. Gewichts sofort den Gerbsäuregehalt derselben erkennen.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts kann entweder mit dem Pyknometer oder mit der Westphal'schen Senkwaage geschehen, bequemer und rascher mittelst eines guten Aräometers, welches die specifischen Gewichte von 0 bis 1.0406 umfasst. Hammer liess für die Gerbstoffbestimmungen vom Mechaniker Niemann in Alfeld (Hannover) ein Aräometer verfertigen, dessen Scala anstatt der specifischen Gewichte unmittelbar die denselben entsprechenden Gerbstoffprocente angibt. Die zwischen den Procentzahlen befindlichen Zwischenräume sind in je 10 Theile getheilt, so dass man Zehntelprocente direkt ablesen kann. Für den praktischen Gebrauch genügt übrigens schon ein 0—5% Gerbstoff angebendes, aber auch in Zehntel eingetheiltes Aräometer. Um das spe-

[1]) Dingl. polytechn. Journ., 159. Bd., S. 300; Erdm. Journ. f. prakt. Chemie, 81. Bd., S. 159; Bolley, Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen, 1874, S. 779.

cifische Gewicht des wässerigen Auszuges eines Gerbmaterials zu bestimmen, füllt man mit der auf 17.5° C. abgekühlten Flüssigkeit den zum Aräometer gehörenden Cylinder an. Nachdem man die Spindel eingesenkt und etwaige Luftbläschen entfernt hat, bringt man das Auge in eine Ebene mit dem unteren Rande des Meniscus der Flüssigkeit und liest das spec. Gewicht oder die Procente ab.

Ausführung der Hammer'schen Methode. Von den zu untersuchenden lufttrocknen Gerbmaterialien nimmt man eine Durchschnittsprobe und mahlt dieselbe in einer kleinen Handmühle (Kaffeemühle). Bei Rinden bricht man etwa von 15—20 Rindenrollen kleine Stücke ab und zerkleinert sie. Die abzuwägende Menge richtet sich nach dem Reichthum an Gerbstoff; von einheimischen Rinden nimmt man 20 bis 25 g, von den reicheren fremdländischen 10 g, von Galläpfeln, Divi-Divi 5 g. Zunächst ist ins Auge zu fassen, dass man das gepulverte Material mit kochendem Wasser vollständig erschöpft und eine klare nicht zu verdünnte Lösung erhält. Zu diesem Behufe wird die abgewogene Substanz (25 g) in einer Porcellanschale mit so viel destillirtem Wasser (etwa 50—60 ccm) übergossen, dass sie gut bedeckt ist und kocht mindestens $^1/_4$ Stunde lang. Man giesst dann die Flüssigkeit von dem Rückstand ab und wiederholt die Abkochung mit erneuerten Mengen Wassers 2—3mal. Zuletzt wird die gesammte Abkochung mit dem Rückstand durch Leinwand oder durch einen Baumwollpfropfen filtrirt, den man in den Hals eines Glastrichters locker einschiebt. Der erste Antheil des Filtrates ist in der Regel trübe und muss nochmals aufgegossen werden. Die ausgekochte Rinde (der Rückstand) wird zuletzt noch mit beiläufig 50 ccm kochenden Wassers ausgewaschen, um sie vollständig zu erschöpfen. Sämmtliche Filtrate werden dann in einem in ccm eingetheilten Cylinder unter Umrühren gleichförmig gemischt und das Volumen des wässerigen Auszuges bestimmt. Beträgt dasselbe weniger als 200 ccm, so wird es durch Zusatz von Wasser bis zu dieser Marke gebracht, hat man mehr als 200 ccm Flüssigkeit, so kann dieselbe durch Abdampfen auf 200 ccm reducirt werden.[1]) Sobald sie auf 17.5° abgekühlt ist, bestimmt man auf obige Weise das spec. Gewicht derselben. Um nun den Gerbstoff aus der Flüssigkeit zu entfernen, versetzt man sie mit Hautpulver (auf 1 Gewichtstheil Gerbstoff 4—5 Gewichstheile Haut[2]) und erwärmt im Wasserbade unter öfterem Umrühren etwa

---

[1]) Die wässerige Abkochung darf auch mehr als 200 ccm, z. B. 250, 300 ccm betragen. Je wässeriger oder verdünnter sie aber ist, desto geringer ist ihr spec. Gew. und um so kleiner wird die Differenz des spec. Gew. vor und nach der Behandlung mit dem Hautpulver. Dadurch wird aber die Gehaltsbestimmung ungenau. Concentrirtere Abkochungen sind deshalb besser als stark verdünnte, es darf mithin zum Auskochen des Gerbmaterials nicht zu viel Wasser genommen werden. Noch geeigneter als 200 ccm wären 100 ccm Flüssigkeit, die man durch Abdampfen der Lösung erhalten könnte. In diesem Falle müsste aber das spec. Gewicht derselben mit dem Pyknometer etc. ermittelt werden, da 100 ccm Flüssigkeit nicht hinreichen, um den Cylinder des Aräometers zu füllen.

[2]) Das Hautpulver wird auf folgende Weise erhalten: Eine bis zum Gerben vorbereitete enthaarte und von anhaftendem Fleisch und Fett gereinigte Haut (sog. Blösse) wird so lange am besten in fliessendem Wasser ausgewaschen, bis es nichts mehr an dasselbe abgibt, alsdann auf einem Brette ausgespannt und in gelinder Wärme getrocknet. Die trockene spröde Haut verwandelt man dann durch Raspeln mit einer rauhen Feile in ein grobes

eine Stunde auf 40—45° C., oder schüttelt den verschlossenen Kolben mehrmals und lässt das Gemisch über Nacht stehen. Ist alle Gerbsäure der Flüssigkeit entzogen, so wird letztere wieder durch Leinwand oder durch einen Baumwollpfropfen filtrirt und bei 17.5° C. abermals das spec. Gewicht bestimmt. Hat man dazu einen Gerbstoff-Procentaräometer verwendet, so bezeichnet die Differenz der beiden Ablesungen unmittelbar den Gerbstoffgehalt der untersuchten Lösung in Procenten, gab dagegen das Aräometer das spec. Gewicht an, oder bestimmte man dies auf andere Weise, so addirt man zu der Differenz der spec. Gewichte die Zahl 1 und sucht für die so erhaltene Zahl den entsprechenden Procentgehalt an Gerbstoff in der Tabelle.

Rechnungsbeispiel. 25 g lufttrockene, pulverisirte Eichenrinde mit kochendem Wasser vollständig ausgezogen, habe 200 ccm filtrirte Flüssigkeit gegeben.

Das spec. Gewicht derselben betrage bei	17.5° C. = 1.0090 = 2.25 % Extraktivstoffe,
Das spec. Gewicht derselben nach der Behandlung mit Hautpulver bei	17.5° C. = 1.0030 = 0.75 % „
	Differenz 1.0060 = 1.50 % Gerbstoff.

In je 100 ccm der Eichenrindenabkochung sind mithin 1.50 g Gerbstoff enthalten, in 200 ccm somit 3 g. Diese 3 g Gerbsäure wurden von 25 g Eichenrinde geliefert, folglich sind in 100 Theilen Rinde $4 \times 3 = 12$ g oder 12 % Gerbstoff enthalten.

Bei Gegenwart von Pectinstoffen fallen die Resultate etwas zu hoch aus, weil diese Stoffe ebenfalls auf die Haut niedergeschlagen werden. Man versetzt in diesem Falle den wässerigen Auszug mit Weingeist, filtrirt durch lockere Baumwolle und dampft nach Zusatz von Wasser so weit ein, bis aller Weingeist verdunstet ist. Mit dieser Flüssigkeit wird hierauf die weitere Operation ausgeführt.

3. Methode von Müntz u. Ramspacher.[1]) Diese Methode beruht auf demselben Princip wie die Hammer'sche. Der wässerige Auszug eines Gerbmaterials wird in einem eigens construirten Apparate mit Hilfe von Druck durch ein Stück enthaarte und gereinigte Haut (Blösse) filtrirt. Hat man vor und nach der Operation das spec. Gewicht der zu

---

Pulver, welches sich in verschlossenen Gefässen unverändert aufbewahren lässt. Die Menge des anzuwendenden Hautpulvers richtet sich nach dem Gerbsäuregehalt oder nach der Concentration der Flüssigkeit. Nach Versuchen braucht man zur vollständigen Entfernung des Gerbstoffes aus einer wässerigen Lösung für je 1 Gewichtstheil desselben 4—5 Gewichtstheile Haut. Enthält das Filtrat unter 1 % Extrakt, so genügen 5 g Hautpulver auf 100 ccm Lösung; beträgt der Extraktgehalt 2 %, so werden für je 100 ccm 8—10 g zugesetzt. Wird zu wenig Hautpulver genommen, so läuft man Gefahr, dass die Ausfällung der Gerbsäure nicht vollständig erfolgt.

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., 1874, S. 1540; Dingler's polyt. Journ., 214. Bd., S. 74; Bayr. Industrie- und Gewerbeblatt, 1876, S. 179; Grandeau, Handbuch für agrikultur-chemische Analyse, Berlin, Parey, 1879, S. 216.

untersuchenden Lösung bestimmt, so kann man aus der Differenz dieser beiden Zahlen den Gerbstoffgehalt bestimmen.

Der Apparat zur Gerbstoffbestimmung nach Müntz und Ramspacher kann von Christy & Comp. in London (Frenchchurch-Street) bezogen werden.

4. Fleck'sche Methode. Diese gründet sich auf die Eigenschaft der Gerbsäure, aus ihren Lösungen durch überschüssiges, neutrales essigsaures Kupfer vollständig als gerbsaures Kupfer gefällt zu werden.[1])

Man kocht 2 g des gut zerkleinerten gerbstoffhaltigen Materials mit etwa 100 ccm destillirtem Wasser $^1/_4$ Stunde lang aus und wiederholt dieselbe Operation noch zweimal in derselben Weise. Die gesammten filtrirten Lösungen werden vereinigt und nach Zusatz von etwa 30 ccm einer Lösung von neutralem Kupferacetat (1 Thl. krystallisirtes Kupferacetat in 20 bis 25 Thln. Wasser gelöst) bis zum Kochen erhitzt.[2]) Der flockige braune Niederschlag von gerbsaurem Kupfer wird nach H. Sackur und E. Wolff am zweckmässigsten auf einem Filter gesammelt, mit beiläufig 200 ccm kochend heissen Wassers gut ausgewaschen, im Trockenschrank getrocknet und in einem Porcellantiegel an der Luft eingeäschert. Nach dem Erkalten wird der Rückstand (Kupferniederschlag) mit Salpetersäure angefeuchtet, wieder geglüht, das Kupferoxyd gewogen und daraus der Gerbstoffgehalt berechnet.[3]) 100 Thl. Kupferoxyd entsprechen (nach neueren Bestimmungen von Eder[4]) 130.6 Thl. Gerbsäure, oder 1 g Kupferoxyd 1.306 g Gerbstoff. Hiernach hat man also das gefundene Gewicht von Kupferoxyd mit 1.306 zu multipliciren, um die Menge des Gerbstoffes in der untersuchten Eichenrinde etc. zu finden.

Dieses Verfahren ist einfach und liefert nach Eder gute, übereinstimmende Resultate.[5])

5. Allen'sche Methode. Diese beruht darauf, dass Gerbsäure in Lösungen durch essigsaures Blei vollständig gefällt wird.

---

[1]) Wagner, Jahresbericht d. chem. Technol., 1860, S. 531; 1861, S. 624; Wagner, Handbuch d. chem. Techn., 5. Bd., S. 22.

[2]) Ist genügend Kupferacetat zugefügt worden, so ist das Filtrat grün gefärbt und gibt mit Kupferacetat keinen Niederschlag mehr.

[3]) Statt mit Salpetersäure den geglühten Kupferniederschlag zu oxydiren, kann man ihn auch durch Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrom im Rose'schen Tiegel in Cu_2S (Kupfersulfür) überführen und dieses wiegen. 1 g Cu_2S = 1 g CuO entspricht 1.3061 g Tannin. (Eder.)

[4]) Polyt. Journ., 1878, Bd. 229, S. 83.

[5]) Farbstoffe, Pectinkörper oder andere Extraktivstoffe werden von Kupferacetat in so geringer Menge niedergeschlagen, dass sie vernachlässigt werden können. Enthält aber ein Gerbematerial neben Gerbsäure grössere Mengen von Gallussäure (Eichenlohe ist frei davon), so fallen die Bestimmungen zu hoch aus, weil auch die Gallussäure durch Kupferacetat gefällt wird. Die von Fleck angegebene Trennung von gerbsaurem und gallussaurem Kupfer mittelst kohlensaurem Ammoniums, welches nur gallussaures Kupfer lösen soll, ist unbrauchbar, weil auch gerbsaures Kupfer von kohlensaurem Ammonium beim Kochen nicht unbeträchtlich aufgelöst wird.

Man löst 1 g Bleiacetat in 1 l destillirtem Wasser. Zur Titerstellung löst man 1 g reinen, bei 100° getrockneten Gerbstoff (Tannin) in 1 l Wasser; auf 1 ccm dieser Lösung werden etwa 10 ccm der vorigen verbraucht. Um die Endreaktion zu erkennen, wird von der zu titrirenden Flüssigkeit zeitweilig ein Tropfen auf einen Porcellanteller filtrirt und mit dem Indicator (einer Lösung von Ferridcyankalium in einem Gemisch von gleichen Volumtheilen Ammoniak und Wasser) versetzt. 1 Tropfen dieses Reagens bringt bei Gegenwart von Tannin noch eine deutlich rothe Färbung hervor.

Die Analysen nach dieser Methode stimmen gut überein. (Polyt. Journ., 1878, Bd. 229, S. 85).

6. Handtke'sches Verfahren. Nach demselben wird die Gerbsäure durch eine mit essigsaurem Natron und freier Essigsäure versetzten titrirten Lösung von essigsaurem Eisenoxyd gefällt.[1])

7. Carpene'sche Methode. Carpene fällt die Gerbsäure mit überschüssiger ammoniakalischer Lösung von Zinkacetat; nach dem Sieden der Flüssigkeit wird der Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen, dann in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit titrirter Chamäleonlösung zersetzt.[2])

Kathreiner (polyt. Journ., 1878, Bd. 227, S. 481) fand, dass man nach dieser Methode je nach der Concentration des Auszugs, der Dauer und Stärke des Kochens verschiedene Resultate erhält.

8. Wagner'sche Methode. R. Wagner hat vorgeschlagen, die Gerbsäure durch überschüssiges schwefelsaures Cinchonin zu fällen.[3]) Nach Neubauer's Versuchen ist diese Methode unzuverlässig.[4]) J. T. Clark hat sie neuerdings verändert.[5])

9. Persoz'sche Methode. Persoz fällt die Gerbsäure durch eine mit Salmiak versetzte Zinnchlorürlösung und misst das Volumen des Niederschlags (gerbsaures Zinnoxydul) nach 10—12stündiger Ruhe in einem graduirten Cylinder.[6])

---

[1]) Erdmann, Journ. f. prakt. Chem., 82. Bd., S. 345; Wagner, Handb. d. chem. Techn., 5. Bd., S. 23.

[2]) Dingler, polyt. Journ. (1875), 216. Bd., S. 452; eine Abänderung des Verfahrens von Barbieri, Berichte d. deutsch. chem. Ges., 1876, S. 78; Bolley, chem.-techn. Untersuchungen, 1876, S. 782; polyt. Journ., 1878, Bd. 227, S. 481 ff.

[3]) Fresenius, Ztschr. f. analyt. Chem., 5. Bd., S. 1, dann 7. Bd., S. 70; 10. Bd. (1871), S. 18; Dingler, polyt. Journ., 184. Bd., S. 250 u. S. 320.

[4]) Ztschr. f. analyt. Chem., 1871, S. 18.

[5]) Gerberztg., XX. Jahrg., No. 19, S. 110.

[6]) Ztschr. f. analyt. Chemie., 1864., S. 129; eine Modification dieses Verfahrens von Risler-Beanat, dieselbe Ztschrft., 1863., S. 287.

10. Löwenthal'sche Methode. Das ursprünglich von Monier empfohlene, später durch Löwenthal und Neubauer verbesserte Verfahren beruht darauf, die Gerbsäure in wässerigem Auszuge durch Chamäleonlösung (Kaliumpermanganat, übermangansaures Kali) von bekanntem Gehalte zu oxydiren und zu zerstören. Je mehr Gerbsäure vorhanden ist, um so mehr titrirte Chamäleonlösung ist zu ihrer Zersetzung nothwendig.

Um das Ende der Zersetzung der Gerbsäure zu erkennen, benützt man eine Lösung von Indigocarmin (indigoschwefelsaures Kali), deren blaue Farbe bei der Oxydation durch Chamäleon in die grüne und dann rasch in eine hellgelbe übergeht.[1])

Die neuere verbesserte Löwenthal'sche Methode[2]) kann wohl als die beste unter allen bezeichnet werden, ist aber für die Praxis zu umständlich. Die Herstellung der Titerflüssigkeiten erfordert viel Zeit und Sorgfalt.

11. Wildenstein's Methode beruht darauf, dass mit citronsaurem Eisenoxyd getränkte Papierstreifen in die wässerige Abkochung (Gerbsäure) getaucht, von gebildetem gerbsaurem Eisenoxyd um so dunkler gefärbt werden, je mehr Gerbsäure vorhanden ist. Den auf dem Papierstreifen hervorgebrachten Farbenton vergleicht man nach dem Trocknen mit einer angefertigten Scala, welche den verschiedenen Färbungen von 1—40 % Gerbsäure entspricht.[3]) Dieses Verfahren ist zwar einfach, aber sehr unzuverlässig.

12. Methode von F. Jean. Diese beruht darauf, dass sowohl Gerbsäure als Gallussäure bei Gegenwart von Natriumcarbonat Jod direkt binden und zwar in einer dem Gerbsäuregehalte proportionalen Menge. Die mit Jodlösung versetzte Probeflüssigkeit kann daher nicht eher auf Stärke reagiren, als bis Jod im Ueberflusse zugesetzt ist. Zur Bestimmung des Endpunktes der Reaktion wird ein mit Stärkepulver eingeriebenes Filtrirpapier so lange betupft, bis Blaufärbung eintritt. Die Extraktivstoffe der Eichenrinde sollen auf das Verfahren keinen störenden Einfluss ausüben.[4])

Dieses Verfahren ist sehr zeitraubend, auch die Endreaktion nicht scharf genug.

Welche Methode der Gerbstoffbestimmung ist für die Praxis zu empfehlen?

---

[1]) Erdmann's Journ. f. prakt. Chem., 81. Bd., S. 150. Ztschr. f. analyt. Chem. (1871), 10. Bd., S. 1. Bolley's Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen, 4. Aufl. (1874), S. 779.

[2]) Ztschr. für analyt. Chem., 16. Bd. (1877), S. 33 u. 201; dann 20. Bd., S. 91. Dingler polyt. Journ., 1878, Bd. 227, S. 481 und Bd. 228, S. 53. Muspratt's techn. Chem. von Stohmann, 3. Aufl., S. 114.

[3]) Ztschr. f. analyt. Chem., 1863. S. 137. Wagner, Jahresb. d. chem. Techn., 1863, S. 643 u. 1865, S. 680.

[4]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., 1876, S. 730.

Ohne Zweifel diejenige, welche ohne grossen Zeitaufwand auf dem einfachsten Wege befriedigende Resultate gibt. Eine ganz genaue quantitative Ermittlung des Gerbstoffgehaltes gestattet überhaupt keine der bis jetzt bekannten Methoden. Die Ursache liegt theils in unserer mangelhaften Kenntniss der in verschiedenen Materialien enthaltenen Gerbsäuren, theils darin, dass die gewöhnlichen Fällungsmittel der Gerbstoffe (Metallsalze, Leim, Alkaloide) aus den wässerigen Auszügen gleichzeitig mit dem Gerbstoffe auch andere beigemengte Substanzen (Farbstoffe, Pectinstoffe etc.) in unbekannter Menge niederschlagen, die sich von der Gerbsäure nicht trennen lassen. Dazu kommt, dass die Endreaktion bei den Fällungsanalysen meistens nicht scharf genug ist, und dass als Vergleichungsobject das im Handel vorkommende, aus Galläpfeln dargestellte Tannin benutzt wird, welches in der Regel nicht vollkommen rein ist [1]) und sich zu den Fällungsmitteln nicht ebenso verhält, wie die Gerbsäuren in anderen Gerbmaterialien.

Handelt es sich aber nur um relative Werthe, will man also beispielsweise wissen, welche Eichenrinde unter verschiedenen Sorten die beste oder schlechteste ist, so geben bei sorgfältiger Ausführung verschiedene Methoden für praktische Zwecke hinreichend genaue und vergleichbare Resultate. Weniger zuverlässig sind Vergleiche von 2 ungleichartigen Gerbmaterialien, z. B. von Eichenrinde und Knoppern, oder von Eichenrinde und Sumach u. s. w.

Die oben beschriebene Hammer'sche Methode dürfte für die Praktiker am empfehlenswerthesten sein. Auch die Fleck'sche Methode mit Kupferacetat ist geeignet, sich rasch ohne viele Vorbereitungen und Zeitverlust über den Gerbstoffgehalt eines Stoffes zu überzeugen. Ungenauer ist die Müller'sche Methode.

Die genauesten Resultate liefert die verbesserte Löwenthal'sche Methode, welche jüngst von F. Kathreiner zur allgemeinen Annahme für die Lederfabrikanten empfohlen wurde.[2]) Sie ist aber umständlicher als die genannten, erfordert mehr Hilfsmittel und grössere Gewandtheit in chemischen Arbeiten als diese. [3])

Da man je nach der Art der Methode bei Analysen oft beträchtlich von einander abweichende Procentgehalte an Gerbstoff erhält, so

---

[1]) Man sollte daher nur absolute reine Gerbsäure, am besten Digallussäure (aus Gallussäure bereitet) als Vergleichungsobjekt in Anwendung bringen.

[2]) Polyt. Journ., 1878, Bd. 227, S. 481.

[3]) Eine Zusammenstellung und Kritik verschiedener Gerbstoffbestimmungen findet sich in Fresenius, Ztschr. f. analyt. Chemie, 1864, S. 122; 1866, S. 1; 1868, S. 130.

ist zur richtigen Beurtheilung derselben die gleichzeitige Angabe der Untersuchungs-Methode nothwendig.

Abscheidung der Gerbstoffe aus Vegetabilien. Gerbsäuren wurden bis jetzt aus Galläpfeln, aus Eichenrinde, Tannenrinde, Erlenrinde, Kastanienrinde, Chinarinde, Farnwurzel, Catechu, Sumach, aus Kaffeebohnen u. a. vegetabilischen Stoffen abgeschieden. Wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit sind sie aber sehr schwierig in reinem Zustande darzustellen.

Am leichtesten gelingt die Darstellung der Gerbsäure aus gewöhnlichen oder aus chinesischen Galläpfeln. Man pulvert dieselben und lässt durch das Pulver in einem sog. Verdrängungsapparate langsam gewöhnlichen wasserhaltigen Aether oder ein Gemenge von 4 Thln. Aether und 1 Thl. Alkohol mehrere Male durchfliessen, bis die Gerbsäure extrahirt ist. Wegen seines geringen Wassergehaltes löst gewöhnlicher Aether die Gerbsäure auf, nicht aber andere in den Galläpfeln vorkommende Substanzen, wie Farbstoffe, Gallussäure u. a., die bei Anwendung von Wasser allein in Lösung gehen würden. Aus der langsam abtropfenden, dicklich gelben Flüssigkeit wird die Gerbsäure durch Abdampfen (unter der Luftpumpe neben conc. Schwefelsäure) gewonnen. Durch mehrmaliges Auflösen in Aether und Verdunstenlassen wird die Galläpfelgerbsäure gereinigt.[1])

Viel schwieriger ist die Abscheidung der Gerbsäure aus Eichenrinde, Kastanienrinde, Tannenrinde u. s. w. Man hat dazu verschiedene Methoden empfohlen, aber keine gestattet, die Gerbsäure in ganz reinem Zustande zu erhalten. Um Gerbsäure aus Eichenrinde darzustellen, wird sie aus dem wässerigen Rindenauszug mit essigsaurem Blei (oder mit essigsaurem Kupfer) gefällt, der gut ausgewaschene Niederschlag (gerbsaures Blei oder -Kupfer) durch Schwefelwasserstoff zersetzt und nach dem Filtriren die Gerbsäure enthaltende Lösung nach dem Abdampfen zur Syrupdicke durch Schütteln mit Aether gereinigt und im luftleeren Raume (unter der Luftpumpe mit conc. Schwefelsäure) verdampft und getrocknet.

Man kann Eichengerbsäure auch auf folgende Weise darstellen: Die bei 40—50 ° getrocknete und zerkleinerte Eichenrinde wird gepulvert, mit sehr verdünntem Weingeist bei gelinder Wärme ausgezogen, der Rückstand abgepresst und der roth gefärbte Auszug mit Aether und Essigäther geschüttelt.

Das so erhaltene röthlich weisse Pulver besteht hauptsächlich aus Gerbsäure, gemengt mit wenig Phlobaphen (Rindenfarbstoff), Harz und Gallussäure. Um die beiden letzten Stoffe zu entfernen, behandelt man die Masse wiederholt mit weingeistfreiem Aether, in welchem die Gerbsäure unlöslich ist. Zur Beseitigung des Phlobaphens löst man die Gerbsäure in einem Gemisch von 3 Th. Essigäther und 1 Th. Aether.

Die verschiedenen in den Pflanzen vorkommenden Gerbsäuren. Die Gerbsäuren werden nach den Pflanzen benannt, in denen sie vorkommen. Je nach ihrer Abstammung zeigen sie ein verschiedenes chemisches und physikalisches Verhalten. Am genauesten untersucht ist die

[1]) Ueber die Darstellung des reinen Tannins vergl. Ztschr. f. analyt. Chemie, 1872, S. 365; Dingler polyt. Journ., 197. Bd., S. 96.

Galläpfelgerbsäure oder Gallusgerbsäure, Digallussäure, im Handel unter dem Namen Tannin bekannt von der Formel

$$C_{14}H_{10}O_9 = C_6H_2(OH)_3CO.O.C_6H_2(OH)_2.CO.OH.$$

Sie enthält in 100 Theilen:

Kohlenstoff	52.20
Wasserstoff	3.10
Sauerstoff	44.70

und findet sich — begleitet von etwas Gallussäure — in den türkischen, in noch grösserer Menge in den chinesischen Galläpfeln, dann in den Knoppern, im sicilianischen Sumach, im Thee und wahrscheinlich noch in anderen Pflanzen.

Es existiren jetzt mehrere Fabriken, die Tannin aus asiatischen oder chinesischen Galläpfeln durch Ausziehen mit Aether, dem 5 % Alkohol zugesetzt werden, im Grossen darstellen.

Künstlich kann vollkommen reine Gerbsäure oder Digallussäure aus Gallussäure durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid ($POCl_3$) auf 130° oder durch Kochen der wässerigen oder alkoholischen Lösung mit verdünnter Arsensäure dargestellt werden, wobei die Arsensäure selbst nicht verändert wird (Schiff).[1])

$$\underset{\text{Gallussäure}}{2\,C_7H_6O_5} - H_2O = \underset{\substack{\text{Digallus-}\\\text{säure.}}}{C_{14}H_{10}O_9}$$

Reine Gallusgerbsäure bildet ein fast weisses, nur schwach gelblich gefärbtes, amorphes, glänzendes Pulver ohne Geruch, von stark zusammenziehendem Geschmack, ist in Wasser, Weingeist und wasserhaltigem Aether leicht löslich, dagegen wenig löslich in reinem (wasserfreiem) Aether. Die Lösung reagirt sauer, schimmelt bei Zutritt der Luft bald und gibt mit Eisenchlorid oder Eisenoxydsalzen einen schwarzblauen Niederschlag von gerbsaurem Eisenoxyd (Tinte). Schwefelsaures Eisenoxydul, das ganz frei von Eisenoxyd ist, verändert Gerbsäurelösung nicht, erst durch Stehen an der Luft nimmt das Gemisch nach einiger Zeit eine blauschwarze Farbe an,

---

[1]) Einen, den Gerbsäuren ähnlichen Körper erhielt Baeyer (Ber. d. deutsch. chem. Ges., 5. Bd., S. 1096) durch Einwirkung von Pyrogallussäure oder Gallussäure auf überschüssiges, wässeriges essigsaures Methylen (Verbindung des Formaldehyds mit Essigsäure) unter Mitwirkung von Salzsäure. Die so dargestellte Substanz ist farblos, in Wasser löslich, in Salzsäure unlöslich, und fällt Leim.

Die durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Harze oder durch Einwirkung von Salpetersäure auf Torf oder Braunkohlenpulver sich bildende Substanz wird fälschlich „künstlicher Gerbstoff" genannt, weil sie Leimlösung fällt. Das erste Produkt besteht aus huminartigen Körpern, das zweite ist wesentlich Trinitroresorcin.

indem das Eisenoxydulsalz an der Luft sich oxydirt. Durch Schwefelsäure und andere Mineralsäuren, auch durch Kochsalz und Chlorkalium, durch Leim, Eiweiss, durch die meisten Pflanzenalkaloide, durch Bleiessig, Brechweinstein und andere Metallsalze wird sie aus der wässerigen Lösung niedergeschlagen.[1]) Am vollständigsten wird sie den Lösungen durch gereinigte und aufgeweichte thierische Haut entzogen[2]).

Auf Zusatz von überschüssiger Kali- oder Natronlauge wird Gerbsäure in Lösungen durch Oxydation rasch zersetzt und die Flüssigkeit nimmt eine röthlichgelbe, dann rothbraune und braune Farbe an.

Beim Erhitzen im trocknen Zustande schmilzt die Gerbsäure und zersetzt sich bei 215 ° unter Bildung von Pyrogallussäure (S. 388).

Durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien geht reine Gerbsäure unter Wasseraufnahme wieder in Gallussäure über, ohne dass gleichzeitig Zucker gebildet wird:

$$\underset{\text{Gerbsäure}}{C_{14}H_{10}O_9} + H_2O = 2\ \underset{\text{Gallussäure.}}{C_7H_6O_5}$$

Es ist hiernach die reine Gerbsäure kein Glucosid, sondern kann als Anhydrid der Gallussäure oder als Digallussäure betrachtet werden. Das gewöhnliche (nicht vollkommen reine) Tannin ist dagegen zu den Glucosiden zu rechnen, denn es wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Wasseraufnahme in Gallussäure und Traubenzucker gespalten.

Durch weitere Reinigung der Gerbsäure kann der Zuckergehalt so herabgedrückt werden, dass die Menge desselben sehr gering ist.

Eine Zerlegung der in Galläpfeln enthaltenen Gerbsäure in Gallussäure und Zucker erfolgt schon durch Einwirkung eines in den Galläpfeln vorhandenen Ferments, aber auch durch Bierhefe, Emulsin und Eiweissstoffe.

Gerbsaure Salze oder Tannate. Mit Metalloxyden verbindet sich die Gerbsäure leicht und bildet amorphe Salze, die schwer von constanter Zusammensetzung zu erhalten sind, mit Ausnahme der Alkalisalze sich schwer

---

[1]) Man kann die Ausfällung der Gerbsäure mit Kochsalz zur Trennung derselben von Gallussäure benutzen, welche auf Zusatz von Kochsalz gelöst bleibt.

[2]) Um Gerbsäure aus Flüssigkeiten zu entfernen, die noch andere Substanzen enthalten, wird die Haut am zweckmässigsten als geraspeltes grobes Pulver angewandt, welches man vor dem Gebrauch einige Male mit Aether und Alkohol behandelt, um es von Fett zu reinigen, dann in kaltem Wasser ungefähr eine Stunde lang erweichen lässt und schliesslich auf einem Filter mit Wasser auswäscht. Bringt man dann einen Theil des aufgeweichten Hautpulvers in die betreffende Lösung, so ist bei häufigem Schütteln schon nach $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde die Gerbsäure bis auf eine Spur entzogen.

lösen oder unlöslich sind, und im gelösten oder feuchten Zustande sich leicht verändern und zersetzen. Aus kohlensauren Salzen treibt Gerbsäure die Kohlensäure aus.

Das fabrikmässig aus Galläpfeln bereitete Tannin findet von Jahr zu Jahr ausgedehntere Verwendung in der Technik und Medicin. Man gebraucht es in Färbereien und Druckereien zum Schwarzfärben, besonders aber als Beize für Baumwolle, Halbwolle, Seide, Kunstwolle; in Gerbereien wird Tannin vielfach an Stelle der gerbstoffhaltigen Rohmaterialien für feinere Ledersorten benutzt. Nach angestellten Versuchen soll man mit der wässerigen Lösung von 1 kg Tannin dieselben Wirkungen erzielen wie mit Abkochungen von 35—40 kg Sumach, 13—15 kg Divi-Divi, 10—12 kg Galläpfeln.

Auf der Eigenschaft der Gerbsäure, gelöstes Eiweiss aus Flüssigkeiten niederzuschlagen, beruht die Verwendung von Tannin zum Klären eiweissreicher Weine und der Bierwürzen. Ist die Gerbsäure des Hopfens beim Kochen der Bierwürze selbst nach 2—3-stündigem Kochen zur Klärung nicht ausreichend, so versetzt man sie mit Tanninlösung (15—20 g Tannin per Hectoliter Würze). Wegen seiner adstringirenden Wirkung findet Tannin als Arzneimittel mehrfache Anwendung, äusserlich namentlich als blutstillendes Mittel, indem es sofort ein Gerinnen des Blutes hervorbringt. Tannin in die Strümpfe gestreut (alle 3 Tage eine Messerspitze voll) ist ein vorzügliches Mittel gegen Fussschweiss.

Um alte unleserlich gewordene Schrift auf Urkunden wieder leserlich zu machen, bestreicht man dieselbe mit mässig concentrirter wässeriger Tannin-Lösung. Nach kurzer Zeit tritt die Schrift wieder scharf und deutlich hervor; das überschüssige Tannin wird dann mittelst einer Spritzflasche abgespült und das Schriftstück getrocknet.

Trinkwasser, in welchem abgestorbene Schleimalgen enthalten sind, wird durch Zusatz von Tanninlösung sofort oder erst nach 24 stündigem Stehen getrübt. Da die Disposition zur Algenbildung in um so stärkerem Maasse vorhanden ist, je mehr das Wasser organische Stoffe enthält, so sollte ein Wasser von obiger Beschaffenheit zum Trinken nicht benutzt werden.

Viel weniger untersucht als die Galläpfelgerbsäure sind die anderen in Pflanzen vorkommenden Gerbsäuren, die noch nicht rein dargestellt werden konnten.

Die bemerkenswerthesten sind:

Die **Eichengerbsäure** der wirksame Bestandtheil der Lohrinde, ist in den verschiedenen Theilen der Eichen enthalten. Ihre Zusammensetzung wird nach Johanson durch die Formel $C_{14}H_{16}O_8$ [1]), nach Oser durch $C_{20}H_{20}O_{11}$ [2]) ausgedrückt.

Aus der Eichenrinde kann sie auf die oben beschriebene Weise, obwohl keineswegs in ganz reinem Zustande, dargestellt werden.

Sie bildet eine gelbbraune amorphe Masse, ist in Wasser und Alkohol

---

[1]) Ed. Johanson, die Gerbsäuren der Eichen-, Weiden- und Ulmenrinde. Dissertation. Dorpat 1875

[2]) Oser, über die Gerbsäure der Eiche, 72. Bd. d. Sitzungsb. d. k. k. Akademie d. Wiss., S. 165.

leicht löslich und wird in wässeriger Lösung oder im feuchten Zustande an der Luft durch Oxydation sehr leicht zersetzt, besonders bei Gegenwart von Alkalien. Man darf deshalb frisch geschälte oder feuchte Eichenrinde nicht längere Zeit in grösseren Haufen über einander liegen lassen. Aus ihren Lösungen wird die Eichengerbsäure von thierischer Haut leicht aufgenommen und liefert das beste Leder. Eichenchlorid färbt sie schwarzblau.

Von der Galläpfelgerbsäure unterscheidet sie sich nicht nur durch ihre Zusammensetzung, sondern namentlich auch durch ihre Zersetzungsprodukte. Beim Erhitzen (durch trockene Destillation) liefert sie keine oder nur wenig Pyrogallussäure, sondern Brenzcatechin (S. 386); beim Kochen mit verdünnten Säuren geht sie nicht in Gallussäure über, sondern zerfällt in Zucker und sog. Eichenroth[1]), eine braunrothe, amorphe, flockige, in kaltem Wasser nahezu unlösliche, in Alkohol und Ammoniak lösliche Substanz, die mit dem rothbraunen Farbstoff der Eichenrinde sehr viel Aehnlichkeit hat.

Es ist hiernach die Eichengerbsäure ein Glucosid, das sich beim Kochen mit verdünnten Säuren unter Aufnahme von Wasser wahrscheinlich in folgender Weise spaltet:

$$\underset{\text{Eichengerbsäure}}{C_{20}H_{20}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Eichenroth.}}{C_{14}H_{10}O_6}$$

Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert die Eichengerbsäure durch Oxydation Protocatechusäure (S. 401) und Phloroglucin (S. 389), Galläpfelsäure dagegen Pyrogallussäure.

Bemerkenswerth ist, dass die auf den Blättern oder Blattstielen durch den Stich einer Gallwespe sich bildenden Galläpfel keine Eichengerbsäure, sondern Gallusgerbsäure (Tannin) enthalten, während die Blätter der Eichen ziemlich reich an Eichengerbsäure sind. Bei der Ausbildung der Galläpfel muss demnach die Eichengerbsäure in Gallusgerbsäure (Tannin) umgewandelt werden.

Es wäre nach Oser denkbar, dass hierbei das eine Spaltungsprodukt der Rindengerbsäure, das Eichenroth ($C_{14}H_{10}O_6$) durch Aufnahme von 3 O in Tannin $C_{14}H_{10}O_9$ übergeht.

Die Gerbsäuren in der Ulmen- und Weidenrinde scheinen der Eichengerbsäure ähnlich zu sein, unterscheiden sich aber von dieser dadurch, dass sie durch Eisenchlorid schmutziggrün (grünlichschwarz) gefärbt werden.

Erlengerbstoff, im Holze der Erle (Alnus glutinosa), färbt sich mit Eisenchlorid ebenfalls dunkelgrün, fällt Leim und spaltet sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und Erlenroth, das in Wasser unlöslich ist, in Natronlauge und Ammoniak mit schöner hellrothbrauner Farbe sich löst und

[1]) A. Grabowski, Untersuchungen über die Eichengerbsäure, Sitzungsb. d. k. k. Akad. d. Wiss., 1867, 56 Bd., S. 388.

wahrscheinlich die Ursache der rothbraunen Farbe ist, welche Erlenholz auf frischer Schnittfläche durch Einwirkung der Luft annimmt.

Bei der trockenen Destillation des Erlengerbstoffs bildet sich Brenzcatechin; mit Kalihydrat geschmolzen entsteht Protocatechusäure, Phloroglucin und Essigsäure.[1])

Stenhouse beschreibt einen von ihm aus der Erlenrinde dargestellten Gerbstoff, der weder mit Leim noch mit Brechweinstein Fällungen gibt, demnach nicht identisch ist mit dem im Erlenholze enthaltenen Gerbstoff.[2])

Kastaniengerbsäure, $C_{26}H_{24}O_{12}$, findet sich nach Rochleder beinahe in allen Theilen der Rosskastanie, in der Rinde der Wurzeln, des Stammes, der Aeste und Zweige, in den Knospenschuppen, in den Fruchtschalen und der Samenhaut der unreifen Früchte.[3])

Sie bildet im reinen Zustande eine fast farblose, amorphe, geruchlose, stark adstringirend schmeckende, leicht in Wasser, Weingeist und Aether lösliche Masse. Die Lösungen färben sich an der Luft, namentlich bei Gegenwart von Alkali, durch Sauerstoffaufnahme dunkel, zuletzt rothbraun. Durch Eisenchlorid wird die Lösung intensiv grün gefärbt.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren färbt sich die Lösung lebhaft kirschroth unter Abscheidung eines zinnoberrothen flockigen Körpers, des Kastanienroths, während Zuckerbildung nicht stattfindet. Durch Schmelzen mit Kalihydrat wird die Kastaniengerbsäure in Protocatechusäure und Phloroglucin zerlegt.

Mit der Kastaniengerbsäure stimmt nach Rochleder's Untersuchungen die Gerbsäure in den Nadeln der Weisstanne (Abies pectinata) überein.[4])

Sumachgerbsäure ist nach Stenhouse und Löwe identisch mit der Galläpfelgerbsäure und liefert wie diese beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Zucker und Gallussäure, nach R. Wagner stimmt sie aber insofern nicht völlig mit der Galläpfelgerbsäure überein, als man bis jetzt aus ihr durch trockene Destillation keine Pyrogallussäure, sondern nur Brenzcatechin (Oxyphensäure) erhalten konnte.[5])

In lange Zeit aufbewahrtem Sumach ist der Gerbstoff in Folge einer natürlichen Gährung grösstentheils in Gallussäure und Traubenzucker umgesetzt.

Catechugerbsäure, nach Löwe $C_{15}H_{14}O_6$, bildet den Hauptbestandtheil des aus Ostindien kommenden Catechu, dem Extrakte von Mimosa Catechu, — eine rothgelbe glänzende amorphe Masse, die sauer reagirt und zusammenziehend schmeckt. Aus ihrer Lösung wird sie durch Eisenchlorid schmutzig grün (grünlichbraun) gefällt.

Beim Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure bildet sich kein Zucker, sondern es scheidet sich ein dunkelbrauner harzähnlicher Körper aus, der sich

---

[1]) Dreykorn u. Reichardt, über den Erlenfarbstoff, polytechn. Journ. 1870, Bd. 195, S. 157.

[2]) Chem. Centralbl. 1843, S. 48.

[3]) Journ. f. prakt. Chemie, 100. Bd. (1867), S. 346.

[4]) Journ. f. prakt. Chemie, 105. Bd., S. 123.

[5]) Polytechn. Journ. 1872 (205. Bd., 2. Heft, S 137); Löwe, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 12. Bd., p. 128.

im Catechu in grosser Menge findet. Somit ist die Catechugerbsäure kein Glycosid.[1])

Kaffeegerbsäure, $C_{15}H_{18}O_8$, findet sich in den Blättern und Samen des Kaffeebaumes (3—5%) und ist auch im Paraguay-Thee (Ilex Paraguayensis) enthalten. Sie lässt sich in der wässerigen Abkochung der rohen Kaffeebohnen mit Eisenchlorid leicht nachweisen.

Es ist ein gelblichweisses Pulver von schwach saurem und etwas zusammenziehendem Geschmack; löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist. Die Lösungen färben sich mit Eisenchlorid oder Eisenoxydsalzen dunkelgrün und werden durch Leim nicht gefällt.

Bei Gegenwart von Ammoniak oder Alkalien verändert sie sich an der Luft leicht und färbt sich grün, indem dabei eine eigenthümliche Säure entsteht, die auch schon in den Kaffeebohnen enthalten ist (Viridinsäure). In gleicher Weise wird eine mit hartem (kalkhaltigem) Wasser bereitete Abkochung der Kaffeebohnen an der Luft grün, während sie mit destillirtem Wasser farblos bleibt.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien zerfällt sie in Zucker und Kaffeesäure, beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Protocatechusäure.

Der Gerbstoff des Thees ist nach den Arbeiten von Rochleder, Hlasiwetz und Malin identisch mit dem der Galläpfel. Nach Mulder enthält grüner Thee durchschnittlich 17.6, schwarzer Thee 13.84% Gerbsäure, während Davy im schwarzen Thee nur 10% und im grünen Thee 8.5% fand. Mulder's Zahlen sind etwas zu hoch; im Mittel enthält chinesischer Thee 8—10% Gerbstoff.

Die häufig vorkommende Verfälschung des echten (chinesischen) Thees durch Zusatz bereits abgebrühter Blätter kann durch Bestimmung des Gerbstoffgehaltes (nach der Fleck'schen Methode) erkannt werden.

Chinagerbsäure, mit organischen Basen (Alkaloiden) verbunden in der Chinarinde, gleicht sehr der Galläpfelgerbsäure, wird aber durch Eisenoxydsalze grün gefärbt und zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker und Chinaroth, eine amorphe, rothbraune Substanz, die in den Chinarinden enthalten ist und mit Kalihydrat geschmolzen in Protocatechusäure und Essigsäure zerfällt.[2])

Moringerbsäure, $C_{13}H_{10}O_6$, findet sich im Gelbholz und bildet ein hellgelbes krystallinisches Pulver, das sich in heissem Wasser und Alkohol leicht auflöst und mit Eisenchlorid einen schwarzgrünen Niederschlag gibt. Mit Kalihydrat geschmolzen zerfällt es in Protocatechusäure und Phloroglucin:

$$\underset{\text{Moringerbsäure}}{C_{13}H_{10}O_6} + H_2O = \underset{\text{Protocatechusäure}}{C_7H_6O_4} + \underset{\text{Phloroglucin.}}{C_6H_6O_3}$$

Ratanhia-Gerbsäure in der Ratanhia-Wurzel, Filix-Gerbsäure[3]) in der Farnwurzel, Tormentill-Gerbsäure in der Tormentill-Wurzel.

Die Hopfengerbsäure in den Hopfendolden scheint nahe verwandt zu sein mit der Gerbsäure der Eichenrinde. Sie ist in Wasser und Weingeist leicht löslich; die wässerige Lösung fällt Eiweiss, macht Leimlösung nur opalisirend und färbt Eisenchloridlösung dunkelgrün (C. Etti).

---

[1]) Löwe, Journ. f. prakt. Chemie, 105. Bd., S. 75.

[2]) O. Rembold, Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wiss. (1867), 55. Bd.

[3]) G. Malin, desgl.

Die wichtigsten Gerbmaterialien des Handels.

Da es für den Forstmann von Interesse ist, die verschiedenen Rohstoffe kennen zu lernen, welche in Gerbereien neben Eichenrinde Anwendung finden, so wollen wir eine kurze Besprechung der wichtigsten Gerbmaterialien hier einschalten.

A. Ausländische Gerbmaterialien.

1. **Sumach** oder Schmack, ein Gerbmaterial, das aus den gerbstoffreichen, dürren, zwischen Mühlsteinen zermalmten Blättern und Blattstielen verschiedener Rhusarten besteht und in sehr bedeutenden Mengen aus Südeuropa (Spanien, Portugal, Sicilien, Mittel-Italien, südlichem Frankreich und Südtirol) importirt wird.

Die besten Sumachsorten (der sicilianische, spanische, portugiesische, französische) stammen vom Gerbersumach (Rhus coriaria), einem Baume, der in Südeuropa und in Kleinasien vorkommt; der schlechtere (norditalienische, venetianische, südtiroler) Sumach kommt vom Perückenstrauch (Rhus cotinus), der im Banat, in der Militärgrenze, in Siebenbürgen, in Illyrien und Südtirol (Bozen, Trient) heimisch ist. Die Sammlung der Blätter und jungen Zweige bildet in Südtirol einen Erwerb armer Leute. Diese trocknen das Material an der Luft, befreien es von den gröberen Zweigen, dreschen es dann und sieben es endlich, um es von Holz und fremden Stoffen zu reinigen; für den Handel werden die Blätter auf eigenen Mühlen oder Stampfen zu Mehl zerkleinert. Die grösste Menge des venetianischen Sumachs wird in Ungarn und in der Türkei zum Gerben gebraucht.

Im Süden Frankreichs wird der Gerberstrauch (Rhus myrtifolia) angebaut, welcher die schlechteren französischen Sorten liefert.

Der Sumach kommt im Handel in Gestalt eines gröblichen Pulvers von gelb- oder graugrüner Farbe vor, enthält 12 bis 18 % Gerbstoff und wird theils für sich, theils mit Eichenrinde gemengt, namentlich für leichte, feinere Ledersorten (Saffian) häufig angewendet. In Färbereien benutzt man ihn zum Schwarzfärben.

2. **Divi-Divi**, die gerbstoffreichen, braunrothen S-förmig gebogenen Schoten eines Baumes (Caesalpinia coriaria), der in Südamerika und Westindien heimisch ist. Sie enthalten 30 bis 40 % Gerbstoff und werden bisweilen zum Gerben und Schwarzfärben gebraucht.

3. **Bablah**, die Hülsen oder Schoten mehrerer in Ostindien und Egypten wachsender Akazienarten, welche im Mittel 16 bis 20 % Gerbstoff enthalten. Die aus Ostindien kommenden Myrobalanen (die birnförmigen Früchte verschiedener Terminalia-Arten) sind ärmer an Gerbstoff.

4. **Valonea** oder Ackerdoppen sind die Fruchtbecher mehrerer orientalischer Eichenarten (Qu. graeca, Qu. Valonea), die in Griechenland, in Kleinasien und Syrien vorkommen. Die meiste Valonea kommt aus Smyrna in den Handel.

Die manchmal noch die Eicheln einschliessenden grossen Fruchtbecher zeichnen sich durch abstehende, stumpfe oder eckige, sehr grosse dicke Schuppen aus und enthalten 40 bis 50 % Gerbstoff.

Die Valonea wird insbesondere zur Zeit der Knoppertheuerung als Stellvertreter derselben mit Eichenrinde gemischt häufig zum Gerben verwendet, dient aber auch in Deutschland zum Schwarzfärben der Seidenhüte.

5. **Galläpfel**, die krankhaften kugeligen Auswüchse, welche auf den Blättern, an Blattstielen und an jungen Trieben verschiedener Eichenarten, namentlich der in Griechenland und in Kleinasien einheimischen Galläpfel-Eiche (Qu. infectoria) durch den Stich des Weibchens einer Gallwespe (Cynips tinctoria) sich bilden. Das Insekt legt seine Eier in die Stichwunde, um welche dann bald durch abnormen Zufluss von Saft eine Zellenwucherung und eine Anschwellung beginnt, welche so lange dauert, bis die Larve des Insektes sich entwickelt hat. Zuerst sind diese Auswüchse weich und schwammig, erhärten aber allmählich. Wenn die Insekten vollständig ausgebildet sind, so durchbohren sie den Gallapfel, um fortzufliegen. Man sammelt die Galläpfel theils vor, theils nach dem Ausfliegen der Insekten. Im letzteren Falle sind sie durchbohrt und enthalten weniger Gerbstoff als die nichtdurchbohrten, in welchen man die todten Larven oder das nicht völlig entwickelte Insekt findet.

Am werthvollsten sind die asiatischen und türkischen Galläpfel (Aleppo- oder schwarzen Galläpfel von Qu. infectoria) von dunkelolivengrüner oder dunkelgrauer Farbe, kugelrunder Gestalt und auf der Oberfläche höckerig. Weniger werthvoll sind die südeuropäischen Galläpfel aus Italien und Ungarn, welche an jungen Trieben von Qu. sessiliflora (Traubeneiche), Qu. pubescenz und Qu. pedunculata (Stieleiche) gebildet werden und gewöhnlich an der Oberfläche nicht höckerig, sondern ziemlich glatt und heller gefärbt sind.

Die bei uns auf den Blättern der Stiel- und Traubeneiche sich bildenden deutschen Galläpfel sind die schlechtesten und enthalten oft nur 3—5 % Gerbstoff, während in den südeuropäischen 25—30 % vorkommen, und die asiatischen mehr als die Hälfte ihres Gewichtes (bis zu 60 %) Gerbsäure enthalten.

Galläpfel werden nur ausnahmsweise zum Gerben feiner Ledersorten verwendet, dagegen häufig in den Färbereien zum Schwarzfärben, dann zur Tintenbereitung und in neuerer Zeit in grosser Menge zur Darstellung

von Gerbsäure (Tannin) und Gallussäure, wozu sich aber wegen ihres grösseren Gerbstoffgehaltes die chinesischen Galläpfel besser eignen.

6. **Chinesische oder japenesische Galläpfel** kommen jetzt in grosser Menge aus China und Japan in den Handel. Es sind blasige Auswüchse, welche durch den Stich einer Blattlaus (Aphis chinensis) auf den Blättern und Blattstielen einer Sumachart, wahrscheinlich Rhus semialata, einem in China und Japan verbreiteten Baume, sich bilden.[1])

Diese Galläpfel sind graue mit einem Filz bedeckte hohle Knollen von länglich walzenförmiger oder auch plattgedrückter, birnförmiger oder kugeliger Gestalt. Ihre Länge wechselt von 3—10 cm, die Wand der Blasen ist aber nur etwa 2 mm dick. Sie sind noch gerbstoffreicher als die asiatischen und türkischen Gallfäpfel, enthalten überhaupt unter allen vegetabilischen Stoffen die meiste Gerbsäure (70—77 %).

7. Die **Knoppern** entstehen wie die Galläpfel durch den Stich einer Gallwespe (Cynips calicis), aber nicht an den jungen Zweigen und Blattstielen, sondern an den jungen Früchten (Eicheln). Man findet sie vorzugsweise an Qu. pedunculata, seltener an Qu. sessiliflora. Es sind braungelbe, unebene, eckige Auswüchse bis zu Wallnussgrösse.

Die meisten Knoppern kommen aus Ungarn, der Bukowina, aus Dalmatien und Slavonien. Sie finden vorzugsweise in Oesterreich, aber auch in Deutschland als Gerbematerial vielfache Anwendung. Ihr Gerbstoffgehalt beträgt 30—45 %. Für den Gebrauch werden sie grob gemahlen.

8. **Catechu** wird durch Auskochen des Kernholzes einer in Indien und auf Ceylon häufig vorkommenden Akazie (Acacia Catechu) und Eindampfen des Auszugs bis zur Trockne bereitet.

Wenn der Stamm einen Durchmesser von etwa 1 Fuss erreicht hat, wird er gefällt, die Rinde als Gerbematerial benutzt und das zerkleinerte Holz in irdenen Töpfen mit Wasser ausgekocht. Den Auszug dampft man dann so lange ein, bis die Masse in Thonformen gegossen nach dem Erkalten erstarrt.

Dieses Extrakt besitzt eine dunkelbraune bis schwärzliche Farbe, erscheint auf dem Bruche glänzend, schmeckt bitter und zusammenziehend, enthält 40—50 % Gerbsäure und ist in kochendem Wasser fast vollständig löslich.

In England und Italien wird Catechu als Gerbematerial vielfach verwendet, liefert aber schlechteres Leder als Lohrinde. In Färbereien benutzt man Catechu znm Braunfärben der Baumwolle.

---

[1]) Bei uns findet man auf Ulmenblättern häufig hohle Auswüchse, die ebenfalls durch Blattläuse erzeugt werden.

Ein dem Catechu sehr ähnliches gerbsäurereiches Produkt ist Kino, der eingetrocknete Saft verschiedener Bäume, die in Afrika, Ostindien, Australien vorkommen.

9. Seit einigen Jahren werden auch viele exotische Gerberinden nach Europa gebracht und in englischen, französischen und deutschen Gerbereien verwendet. Die wichtigsten im Handel vorkommenden sind:

a. Die Mimosarinden, auch unter dem Namen „Wattlerinden" bekannt, stammen von einigen australischen Acacia-Arten. Die beste Sorte liefert Acacia decurrens, welche in Neusüdwales grosse Schälwaldungen bildet. Die Rinde dieses Baumes enthält über 30 % Gerbstoff und ist sehr reich an Stärkemehl. Rinden mit 20—24 % Gerbsäure stammen von Ac. leucophylla, penniniveris, dealbata, mollissima, saligna.

b. Manglerinde stammt von verschiedenen Rhizophera-Arten, die in fast allen Tropenländern an Flussmündungen und Meeresufern grosse Wälder bilden. Die meiste Manglerinde stammt von Rhizophera Mangle, einem Baume, der in Centralamerika, Südamerika und Westindien sehr stark verbreitet ist und dessen Rinde je nach Alter 22.5 bis 33.5 % Gerbstoff enthält (W Eitner).

c. Monesiarinde kommt aus Brasilien in den europäischen Handel, enthält über 30 % Gerbstoff und stammt von Chrysophyllum glyciphloeum.

d. Curtidorrinde (Weinmanniarinden) von Weinmannia glabra, einem Baume, der in Südamerika und auf den Antillen seine Heimath hat und dessen Rinde 20—24 % Gerbsäure enthält.

e. Persearinde kommt aus Chili in den Handel, enthält 17—18 % Gerbstoff und stammt von einigen Lorbeergewächsen.[1])

Sehr reich an werthvollen Gerberinden ist Nordamerika. Man benutzt jetzt dort allgemein die Hemlockrinde, d. i. die Rinde der unserer Weisstanne sehr ähnlichen Hemlocktanne, Abies canadensis, als vorzügliches und billiges Gerbematerial. Sie enthält 8—14 % Gerbsäure. W. Eitner fand im Fleische der Hemlockrinde 8 %, in der Borke 7 % Gerbstoff. Eine andere Analyse ergab für die Borke 11.3, für das Fleisch 7.7 % und für die ganze Rinde 10.1 % Gerbstoff.

Neben verschiedenen Nadelhölzern werden in Nordamerika auch die gerbstoffreichen Rinden zahlreicher (etwa 20 verschiedener) Eichenarten als Gerbematerialien benutzt. Am häufigsten verwendet man die Rinde der Kastanien-Eiche. (Qu. castanea), deren Gerbstoffgehalt zwischen 10 und 15 % beträgt.[2])

---

[1]) Wer sich über die exotischen Gerberinden näher unterrichten will, dem empfehlen wir zum Studium F. v. Höhnel, die Gerberinden. Berlin 1880.

[2]) Nach der „Gerberzeitung" kosten 50 kg (1 Ctr.) Hemlockrinde in Amerika loco Gerberei 0.70 bis 1.30 Mk., amerikanische Eichenrinde 1.30 bis 2.40 Mk., während der Preis der Eichenlohe in Deutschland 6—8 Mk. beträgt.

B. Inländische Gerbematerialien (Gerberinden).

1. **Eichenrinden.** Schon seit hunderten von Jahren ist bekannt, dass die Rinde junger Eichen (Lohrinde) das beste Schuh- und Stiefelleder liefert, und selbst bis heute gibt es noch kein zweites Material, das zur Bereitung des Schuhleders sich besser eignet. Alle Surrogate (Knoppern, Valonea etc.) stehen der Qualität nach weit hinter der Eichenlohe zurück. Die Gewinnung junger Eichenrinde gehört deshalb zu den wichtigsten forstlichen Nebennutzungen.

Unter den vielen bekannten Eichenarten sind zur Gewinnung von Lohrinden diejenigen am besten, deren Rinden am spätesten der Borkenbildung verfallen, weil beim Entstehen der Borke ein Theil des Gerbstoffs in den braunen Rindenfarbstoff und in humusartige Stoffe übergeht, wodurch die Gerbstoffmenge beträchtlich vermindert wird. Am tauglichsten sind unsere beiden Eichenarten, die Stiel- oder Sommereiche (Qu. pedunculata), welche vornehmlich in Ebenen ihren natürlichen Standort hat und in Norddeutschland (Kurhessen, Hannover, Mecklenburg, an der Elbe, Oder etc.) vorherrschend ist, dann die Trauben- oder Wintereiche (Qu. sessiliflora), die mehr in bergigen Gegenden zu Hause ist (am Rhein, im Odenwald, an der Lahn, Saar, Nahe, Mosel, in der Rheinprovinz).[1]) Die Rinden beider Eichenarten erhalten sich bis zum 20., unter Umständen sogar bis zum 35. Jahre ziemlich borkenfrei, während bei der vorwiegend in Ungarn und Oesterreich zur Rindengewinnung verwendeten Zerreiche (Qu. Cerris) schon nach 10—15 Jahren Borkenbildung eintritt.[2])

Am gerbstoffreichsten sind die jungen, borkenfreien glatten Rinden 15—25jähriger Eichen, welche die sog. Glanz- oder Spiegelrinde liefern. Aermer sind die borkenreichen Rinden älterer Stämme, an welchen wieder die inneren, jüngeren Schichten (insbesondere der Bast) mehr Gerbstoff enthalten, als die äussere Borkenschicht, welche häufig am Stamme entfernt wird (geputzte Eichenaltholzrinde).

Im Mittel von 18 Analysen E. Wolf's findet sich in der Borke 6.72, im Fleisch 14.43 % Gerbstoff. Das Fleisch hingegen zeigt nach Wolf bei alten und jungen Rinden gleichen Gerbstoffgehalt:

bei	41—53jährigen	Rinden	13.92 %
bei	14—15 „	„	13.95 %

[1]) Im südlichen Europa, in Algier, Italien (Sardinien), Spanien, südlichen Frankreich wird die Rinde der Korkeiche (Qu. Suber), dann die Rinde der Steineiche (Qu. Ilex) und der Zwerg- oder Kermeseiche (Qu. coccifera) als Gerbematerial benutzt.

[2]) J. Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreiches.

Die Frage, ob die Stiel- oder Traubeneiche die bessere Rinde liefere, lässt sich auf Grund vorliegender Untersuchungen dahin beantworten, dass beide im Allgemeinen gleichwerthig sind, und dass jede der beiden Arten dort die bessere Rinde liefert, wo sie ihren natürlichen Standort hat. Fasst man die fast 200 nach der Löwenthal'schen Methode von Büchner[1]) angestellten Gerbstoff-Analysen zusammen, so erhält man folgende Tabelle:

	6—700′	900—1000′	1200—1900′ Meereshöhe
Traubeneiche . .	12.10	11.06	12.53
		Gesammtmittel	12.06 %
Stieleiche	12.61	12.04	14.44
		Gesammtmittel	13.39 %

Die zerkleinerte gemahlene Eichenrinde führt den Namen Lohe.

Behufs Gewinnung der Spiegelrinde wird in den Eichenschälwaldungen zur Saftzeit, d. h. nach der Oeffnung der Blattknospen (Ende April bis Mitte Mai) die borkenfreie Rinde von den Stämmen und Zweigen der 15—30jährigen Eichen entweder vom stehenden Stamme (Rheinpreussen, Taunus, Schwarzwald, Oesterreich, Frankreich) oder vom gefällten Baume (Odenwald, Franken etc.) mit dem Lohschlitzer oder Schäleisen abgelöst. Ist die Schälung stellenweise schwierig, so muss die Rinde mit dem Beile oder eichenen Klöppeln geklopft werden. Solche geklopfte, zerfetzte Rinde ist immer geringwerthiger als ungeklopfte. Sie ist gerbstoffärmer, hat nicht das gute Aussehen, schimmelt leicht und wird braun.[2]) Um die abgeschälten Rindenstücke so schnell als möglich zu trocknen, werden sie an einem schattigen Orte in „Trockenböcke" so eingelegt, dass der Regen die innere gerbstoffreichere Seite nicht treffen kann. Jeder starke Regen wäscht einen Theil des Gerbstoffes aus, es bilden sich auf der nassen Rinde in kurzer Zeit Pilze, welche auf den Gerbstoff zersetzend einwirken. Nass gewordene Rinde ist daher von geringerem Werthe als unberegnete. Erst nach gutem Austrocknen darf die Rinde in grössere Haufen zusammengelegt und an einem trocknen Orte aufbewahrt werden.

Die meisten „Eichenschälwaldungen" des Deutschen Reiches finden sich im Eifel-, Hundsrück-, Mosel-, Saar- und Nahegebiet, dann bei Aachen, im Nassauischen (Taunus), im Odenwald, in Schwarzwaldthälern, in der Rheinpfalz, in Franken und in Norddeutschland.[3])

---

[1]) Dingl. polytechn. Journ., Bd. 184, S. 250.

[2]) Ueber die Schälung der Eichenrinde zu jeder Jahreszeit durch Dämpfung siehe den Bericht von Wohmann, Neubauer und Lotichius, Wiesbaden 1873; dann Seckendorff's forstl. Verhältnisse Frankreichs, 1878, S. 153.

[3]) Eichenschälwaldungen kennt man schon seit 5—600 Jahren; die ältesten finden sich in den Siegener Haubergen in Westfalen. Von da hat sich diese Culturart rheinauf- und abwärts verbreitet und drang nach Belgien, Frankreich und England vor. Neueren Ursprungs sind die Schälwaldungen in Holland, Norddeutschland, Hannover, Rheinhessen, Kurhessen, Franken, Rheinpfalz, Baden und Württemberg. Zuletzt und zwar erst seit 1840 ent-

Die Grösse der Rindenerträge ist nach Standort und Umtriebszeit sehr verschieden. Für 15—20jährigen Umtrieb kann man im grossen Durchschnitt pro Hectar folgende Erträge annehmen:[1])

in Maximo . . .	100—120	Ctr.
in Minimo . . .	35—54	„
im Mittel . . .	80—86	„

Der Preis der Rinde wird am besten nach Qualität und Gewicht festgesetzt, wodurch das Interesse des Käufers wie des Verkäufers in gleicher Weise gewahrt ist.

Nach dem Alter unterscheidet man meist 4 Sorten von Eichenrinden: Spiegel- oder Glanzrinde, von Stangen unter 10 cm Durchmesser; rissige Stangenrinde (Raitelrinde, Rauhrinde), von 10—20 cm dicken Stämmen; rauhe Stammborke, rauhe Grobrinde, von über 20 cm dicken Stämmen; geputzte Grobrinde, rauhe Grobrinde ohne Borke.

Spiegelrinde und Raitelrinde zerfallen in Erd-, Mittel- und Gipfelgut, je nachdem sie vom unteren, mittleren oder oberen Theile der Stangen stammen. Das Erdgut ist am gerbstoffreichsten.

Nach E. Wolf[2]) betrug der Gerbstoffgehalt 14—15jähriger Stangen von unten nach oben

15.8 14.98 13.4 12.05 und 11.58 %.

Im Durchschnitte vieler Analysen enthält die untere Hälfte von Lohden 15.54 % und die obere 13.32 % Gerbstoff.

Bei älteren borkigen Eichen nimmt der Gerbstoffgehalt der Rinden von unten nach oben zu.

In wie weit der Bedarf der deutschen Lederfabrikanten an Eichenrinde durch die einheimische Waldcultur nicht gedeckt wird, lässt sich bei der vorhandenen mangelhaften Statistik über Lohrindenverbrauch und -Produktion durch verlässige Ziffern nicht ausdrücken.[3])

Man kann annehmen, dass in Deutschland jährlich 1 120 000 Ctr. lohgaren Leders producirt wird.[4]) Da nun auf 1 Pfd. Haut 5—6 Pfd., von schlechterer

---

standen die Schälwälder in Oesterreich, 1860 in Ungarn. Dort hat sich der Schälbetrieb bereits derart eingebürgert, dass gegenwärtig in Ungarn ca. 300 000 Metercentner Eichenrinde erzeugt werden, von welchen 200 000 nach Deutschland exportirt werden. In dem Haupteichenlande Europa's, in Croato-Slavonien, steht man gegenwärtig im Begriffe, die Schälwirthschaft einzuführen (v. Höhnel).

[1]) Dankelmann, die forstl. Ausstellung des deutschen Reiches auf der Wiener Weltausstellung 1873.

[2]) Kritische Bl., 44. Bd., S. 196.

[3]) In Bayern werden seit einer Reihe von Jahren statistische Nachweisungen über Lohrindenproduktion und -Verbrauch geliefert (vergl. Ganghofer, das forstl. Versuchswesen, Heft 2, 1880).

[4]) Landw. Centralbl. 1860, S. 576.

Rinde auch 8—10 Pfd. Lohe erforderlich sind, so bedürfen die gegenwärtigen deutschen Lohgerbereien jährlich ca. 7—8 Millionen Ctr. Eichenlohrinde.[1])

Nach einer Denkschrift des Centralverbandes deutscher Lederindustriellen soll Deutschland zur Zeit 450 000 ha Schälwälder besitzen (davon Preussen 244 000, Bayern 65 600,[2]) Hessen 37 500 ha). Rechnet man den mittleren jährlichen Durchschnittsertrag zu $5^1/_2$—6 Ctr., so liefern die deutschen Schälwälder jährlich ca. $2^1/_2$, höchstens 3 Millionen Ctr. Rinde.

Nach Abzug von $2^1/_2$ Mill. Ctr. für Verbrauch an Eichenaltrinde, Fichtenrinde und Rindensurrogaten bleiben noch jährlich ca. $2^1/_2$ Mill. Ctr. Spiegelrinde zu decken, die vom Auslande, namentlich von Ungarn, Italien, Spanien, Belgien, Frankreich bezogen werden müssen, so dass jährlich durchschnittlich 13—14 Mill. Mk. für den Bezug von Lohrinde in das Ausland gehen sollen. In der That betrug im Jahre 1877 die Einfuhr an Rinde und Gerberlohe für das deutsche Zollgebiet über 2 Mill. Ctr.

Zu dieser bedeutenden Einfuhr von Eichenspiegelrinde kommt noch ein grosser Import von amerikanischem Leder (Hemlockleder).

Kennzeichen guter Spiegelrinde.

Obgleich es keine zuverlässigen äusseren Kennzeichen für den grösseren oder geringeren Gerbstoffgehalt der Spiegelrinden gibt, wird doch von Seiten der Praktiker und Händler der Werth oder die Güte derselben nach Oberflächenbeschaffenheit, Farbe, Geruch, Beschaffenheit des Bruchs, Geschmack etc. beurtheilt.

Gute Spiegel- oder Glanzrinde, meist nur 2—3 mm dick, darf nicht aufgesprungen sein, sondern muss aussen ganz glatt, glänzend und silberweiss, inwendig zimmtbraun sein, soll einen starken, nicht unangenehmen

---

[1]) Nach der Denkschrift des Centralverbandes deutscher Lederindustriellen beträgt Deutschlands Jahresbedarf an Eichenglanzrinde 425 000 Tonnen = 8 500 000 Ctr.

[2]) Nach officiellen Mittheilungen umfassten im Betriebsjahre 1878 die Eichenschälwaldungen in Bayern im Ganzen ein Areal von 63 $995^1/_2$ ha, wovon 8 $548^1/_2$ ha Staatseigenthum und 55 447 ha Gemeinde-, Stiftungs- und Privatwaldungen. Den grössten Complex von Eichenschälwaldungen besitzt Unterfranken (2723 ha Staatswaldungen und 38 586 ha Gemeinde-, Stiftungs- und Privatwaldungen); hieran reiht sich die Pfalz mit 4375 ha Staats- und 12 479 ha Gemeinde-, Stiftungs- und Privatwaldungen; Oberfranken mit 4663 ha, wovon 1191 ha Staatseigenthum; Mittelfranken mit 1168 ha, davon 259 ha im Besitz des Staates. Die übrigen Kreise haben keine Eichenschälwaldungen. Die durch-schnittliche Abtriebszeit derselben schwankt zwischen 18 und 24 Jahren (in der Pfalz) und 28—40 Jahren (in Unterfranken). Die Ergebnisse an Eichenlohrinde in den ärarialischen Waldungen des ganzen Königreiches betrugen im Jahre 1878: 28 294 Ctr. aus den eigentlichen Schälwaldungen und 3473 Ctr. zufälliges Ergebniss. Der Gelderlös für diese Rinden bezifferte sich pro Ctr. auf 3.63 Mk. Im Jahre 1880 belief sich die Ausbeute an Lohrinde in den ärarialischen Eichenschälwaldungen auf 25 226 Ctr. und 3682 Ctr. zufälliges Ergebniss, wofür im Durchschnitt pro Ctr. 3.68 Mk. erlöst wurden.

Geruch und einen schwach bitterlichen, aber herben zusammenziehenden Geschmack und kurzfaserigen, blassröthlichen Bruch besitzen, auf frischer Schnittfläche zeigen sich häufig weissliche Punkte (dickwandige steinharte Zellennester) und an der Oberfläche werden gern kleine quer- oder längsgestreckte Korkwärzchen (Lenticellen) gesehen.[1]) Beschädigungen, vernarbte oder offene Wunden, Klopfstellen, starke Flechtenüberzüge sollen fehlen. Die Innenseite sei frei von Flecken, namentlich darf sie keinen Schimmel aufweisen, der auf schlechte Behandlung bei der Ernte und auf starke Beregnung schliessen lässt.

Gerbsäuregehalt der Eichenrinden.

Ueber den Gerbstoffgehalt der Eichenrinden liegen Hunderte von Analysen vor.[2])

Auf Veranlassung des Generalcomités des landwirthschaftlichen Vereins in Bayern wurden im Jahre 1861 durch Prof. Fraas viele Pfälzer Spiegelrinden aus den Forstämtern Zweibrücken, Annweiler, Lauterecker, Speyer, Pirmasens, Winnweiler nach der Müller'schen Methode (mit Leimlösung) untersucht.[3]) Aus den Ergebnissen wurde folgende Tabelle berechnet:

(Siehe Tabelle S. 440.)

Der Gerbstoffgehalt bewegt sich somit zwischen 6.6 und 22 %. Auf Grund dieser und anderer Analysen[3]) beträgt der Gerbstoffgehalt durchschnittlich:

---

[1]) Ueber anatomischen Bau und über Untersuchung der Gerberinden mit der Loupe und dem Mikroskop vergl. v. Höhnel, die Gerberinden. Berlin, Verlag von R. Oppenheim, 1880.

[2]) Nach Gerber enthält Eichenspiegelrinde:

Gerbstoff	8.50 %
Gallussäure	1.59 %
Rohfaser	58.23 %
Zucker und Extraktivstoffe	8.33 %
Harze und Fette	6.31 %
Gummi	5.60 %
Eichenroth	2.34 %
Pectinstoffe	6.77 %
Phosphorsauren Kalk	0.40 %
Magnesia	1.15 %

[3]) Ergebnisse landw. u. agricult.-chem. Versuche, 3. Heft, München, 1861.

[4]) Vergl. Neubrand, die Gerbrinde. Gekrönte Preisschrift, Frankfurt a. M., 1869; Nördlinger, kritische Blätter, 1861, I. Heft.

Gerbstoffgehalt Pfälzer Spiegelrinden im lufttrockenen Zustande, geschält im Mai 1860.

Alter	Höchster Gehalt			Niedrigster Gehalt			Gesammtmittel aller untersuchten Rinden
	%	Revier	Boden	%	Revier	Boden	
10—15 Jahre	20.30	Dannenfels	Lehm mit etwas Sand	6.66	Eusserthal	Sandboden	12.40 % aus 22 Analysen.
20—23 „	21.04	Jägersburg	Torfboden	7.32	„	„	12.18 % „ 23 „
30 „	22.00	Dannenfels	Lehm mit wenig Sand	7.00	„	„	14.28 % „ 24 „
32—36 „	14.00	Pirmasens	sandiger Lehmboden	9.50	Pirmasens	Thon mit wenig Sand	12 % „ 3 „

Gesammtmittel **12.74** aus 72 Analysen.

in bester Spiegelrinde	15—20 %
„ guter „	12—15 %
„ mittlerer „	10—12 %
„ geringer „	7— 9 %
„ geputzter alter Eichenrinde . .	8—10 %
„ ungeputzter alter Eichenrinde . .	5— 8 %
„ der inneren Rindenschichte (Bastschichte) alter Eichen	14—16 %

Nach den Erfahrungen der Praxis kann der durchschnittliche Gerbsäuregehalt guter deutscher Eichenspiegelrinde zu 10—12 % angenommen werden, in Ausnahmsfällen geht er bis 16 %. In den rheinischen Rinden (Moselgebiet, Rheingau, Saargebirge) beträgt er im grossen Durchschnitt 12—15 %, bei den Pfälzer, Nassauer, Odenwalder Spiegelrinden geht er nicht leicht über 12 %, wenn auch Fälle mit 16—20, aber auch solche mit 7—8 % vorkommen. Gut sind die belgischen, luxemburgischen und französischen Rinden. Am besten sollen die englischen Rinden sein. Die norddeutschen Spiegelrinden (von Hannover, Siegener, Hauberger, von der Elbe, Oder etc.) scheinen den süddeutschen bezüglich des Gerbstoffgehaltes wenig oder gar nicht nachzustehen,[1]) aber dennoch werden die süddeutschen Rinden zur Lederbereitung vorgezogen — wieder ein Beweis, dass der Werth eines Gerbematerials nicht allein vom Gerbstoffgehalt abhängig ist. Sehr beliebt sind auch die ungarischen und niederösterreichischen Rinden.

Allgemein wird angenommen, dass im Herbst und Winter der Gerbstoffgehalt der Spiegelrinden um einige Procente geringer sei als im Frühjahr und im Vorsommer. Es scheint aber der Einfluss der Jahreszeiten auf die Gerbstoffmenge gering zu sein, was sich aus Untersuchungen ergibt, welche Neubauer mit Nassauer Eichenschälrinden aus dem Regierungsbezirk Wiesbaden angestellt hat. Er fand als durchschnittlichen Gerbstoffgehalt der Schälrinden:

	1870	1871
im Winter (December bis Februar)	8.61	8.78
im Frühjahr (März bis Mai) . .	8.69	8.80 [2])
im Sommer (Juni bis August) . .	8.39	8.59
im Herbst (September bis November)	8.80	9.51
Mittel	8.62	8.92

[1]) Fr. Schulze untersuchte mehrere mecklenburg'sche Rinden und fand in 24—28jähr. durchschnittlich 12.3, in 120—180jährigen 7.2 % Gerbsäure; braunschweig'sche Spiegelrinden enthalten nach Th. Hartig 10—16 % Gerbsäure.

[2]) Der durchschnittliche Gerbstoffgehalt mehrerer im Saft (Mai) geschälten Rinden betrug 10.32 %, während die mit Dampf geschälte Rinde im Mai nur 9.23 % enthielt. (Dankelmann, die forstl. Ausstellung des deutschen Reiches, 1873.)

Grössere Differenzen zwischen Winter- und Frühjahrsrinden fanden Fraas und Th. Hartig.[1]) Nach letzterem enthielt Eichenrinde im Frühjahr um ca. 2 % mehr Gerbstoff als im Winter.

Nach W. Eitner[2]) finden sich in slavonischen Eichenrinden aus Wäldern der Tiefebene:

	Stieleiche	Traubeneiche	
Ende April . . .	14.80	12.86 %	Gerbstoff,
„ Mai . . .	10.71	10.46 %	„
„ Juni . . .	12.33	10.58 %	„
„ Juli	9.80	8.11 %	„
„ August . . .	11.23	10.74 %	„
Mittel	11.77	10.55 %	Gerbstoff.

Gerbstoffgehalt der Zweige, Knospen und Blätter der Eichen in ihren verschiedenen Entwicklungsphasen.

Prof. Oser in Wien hat im Jahre 1872 vom März an bis Ende Oktober die Zweige, Knospen, frischen Triebe und Blätter von jungen Stockloden der Zerreiche (Qu. cerris), dann im Jahre 1873 die Blätter der Traubeneiche (nach der Löwenthal'schen Methode) auf ihren Gerbstoffgehalt untersucht.[3]) Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle übersichtlich zusammengestellt:

Durchschnittlicher Gerbstoffgehalt verschiedener Theile der Eiche im lufttrockenen Zustande:

Monat	Der Zerreiche				Der Traubeneiche
	einjähr. Zweige	Knospen	frischen Triebe	Blätter	Blätter
März	3.17	6.48	—	—	—
April	3.30	5.16	—	—	—
Mai	3.33	6.19	3.26	7.91	6.77
Juni	3.31	—	3.63	7.32	6.93
Juli	3.12	—	4.88	7.36	7.50
August	3.05	—	4.90	7.19	7.30
September	3.50	—	5.15	8.66	7.10
Oktober	3.64	—	5.44	6.35	7.26
November	—	—	—	5.14	—

Nach der Rinde sind demnach die Blätter der Eiche am gerbstoffreichsten (6—8½ %), dann folgen die Knospen und die frischen Triebe, welche wieder mehr

[1]) Th. Hartig, über den Gerbstoffgehalt der Eiche. Stuttgart, Cotta, 1869.

[2]) „Gerber" 1878, S. 4.

[3]) Dr. Oser, über die Gerbsäure der Eiche. 72. Bd. der Sitzungsberichte der k. k. Akademie d. Wissensch., Juniheft 1875.

Gerbstoff enthalten als die einjährigen Zweige. Bei den frischen Trieben nahm der Gehalt an Gerbstoff vom Juni an deutlich zu und stieg bedeutend über den der einjährigen Zweige, deren Gehalt sich auffallend constant erhielt. In den Blättern der Zerreiche waren die Schwankungen viel beträchtlicher als in den Blättern der Traubeneiche.[1]) Die Blätter der Licht- und Schattenseite differirten nach Oser's Beobachtungen bezüglich des Gerbsäuregehaltes nur wenig, dagegen ergab sich, dass das Vorkommen von Gallen einen wesentlichen Einfluss auf den Gerbsäuregehalt der Blätter hat. Die Blätter ohne Gallen enthielten durchschnittlich 3% mehr Gerbstoff als jene mit Gallen.

Der Wechsel der Gerbsäure in den Blättern und Zweigen der Stieleiche ist aus nachstehenden Untersuchungen zu ersehen, welche Dr. Handtke nach der von ihm ermittelten Bestimmungsmethode des Gerbstoffs im Jahre 1863 angestellt hat.[2]) 100 Theile Trockensubstanz enthielten:

Zeit	Vorjährige junge Zweige	Knospen und erste Blätter	Blätter des Frühlingstriebes	Blätter des Johannistriebes
23. April	7.83	9.13	—	—
6. Mai	8.64	13.15	—	—
13. „	8.78	16.41	—	—
1. Juni	8.90	12.62	12.87	—
16. „	10.10	10.45	9.32	—
29. „	13.40	11.80	8.40	—
9. Juli	14.85	11.21	9.40	—
21. „	12.60	11.16	9.94	10.00
28. „	12.08	9.40	8.63	11.01
5. August	11.54	8.75	7.43	10.45

Auch aus diesen Analysen geht hervor, dass der Gerbsäuregehalt der Eichenblätter und der Eichenzweigrinde ziemlich gross ist.

Von Th. Hartig liegen aus dem Jahre 1869 Untersuchungen über den Gerbstoffgehalt der Zweige (des Reiserholzes), der jungen Triebe, der Blätter und des Holzes der Eiche vor.[3]) Er fand

in jungen Trieben und Blättern (Anfang Mai) . . . 24 %
„ „ „ allein (Ende Mai) 28.8%
„ „ Blättern allein (Ende Mai) 14.0%
„ Blättern (Ende September) 13.8%
„ Sägespänen aus dem Kernholz einer 160jähr. Eiche 13.5%
im Reiserholz (im Winter) 12.8%
„ „ (im Frühjahr) . . . . . 5.4% Gerbstoff.

Diese sämmtlichen Gerbstoffprocente sind wesentlich grösser als die von anderen Forschern ermittelten, so dass Zweifel gegen die Richtigkeit der Unter-

[1]) Die reifen Früchte der Eiche, die Eicheln, enthalten nach v. Bibra 7% Gerbsäure.

[2]) Chem. Ackersmann, 1866, S. 53.

[3]) Th. Hartig, über den Gerbstoffgehalt der Eiche a. a. O.

suchungsmethode erhoben werden muss. Namentlich finden Hartig's Angaben, dass die dünnen Eichenzweige (das Reiserholz) im Winter guten Spiegelrinden nur wenig nachstehen, und dass die im Mai geernteten Eichenzweige nur halb so viel Gerbsäure enthalten als die im Winter gewonnenen Zweige, durch Oser's Untersuchungen keine Bestätigung. Um Klarheit darüber zu erhalten, müssen noch Controlversuche an verschiedenen Orten angestellt werden.

Wie wechselnd der Gerbstoffgehalt oder die Güte der Eichenrinden sein kann, beweisen obige Mittheilungen.

Die oft sehr bedeutenden Schwankungen im Gerbstoffgehalt erklären sich dadurch, dass die Gerbstoffproduktion nach Individualität, Bodenbeschaffenheit, Lage (Exposition, Meereshöhe), Klima, Witterung, Alter, Betriebsart, Lichtstellung sehr verschieden ist. Auch die Behandlung derselben während und nach der Ernte hat auf die Güte der Rinde grossen Einfluss. Am grössten scheint der Gerbstoffgehalt auf kräftigem, lehmhaltigem (nicht zu thonreichem), tiefgründigem Boden in sonniger, warmer Lage (Südabhängen) und bei Niederwaldbetrieb in Lichtstellung zu sein, während kaliarmer Sandboden, kalte Lage und Dunkelstellung für die Gerbstoffproduktion ungünstig sind.

Mit Vortheil kann Eichenschälwaldbetrieb daher nur da betrieben werden, wo das Gedeihen der Eiche und die Bildung der Spiegelrinde durch geringe Erhebung über dem Meere, d. h. durch ein mildes Klima gesichert ist.[1]) Durch die klimatischen und theilweise auch Bodenverhältnisse sind somit dem Eichenschälwaldbetrieb unüberschreitbare Grenzen gezogen, über welche die Lohrinden-Produktion auch mit dem besten Willen nicht gesteigert werden kann. Im Allgemeinen liefern warme Länder die besten Schälrinden.

2. **Fichtenrinde** (von Abies excelsa) ist nächst Eichenlohe das Hauptgerbematerial, besonders in den Gebirgsgegenden von Deutschland und Oesterreich.[2]) Für sich liefert sie ein schwammiges, wenig dichtes

[1]) In Bayern haben wir uns so günstiger Lagen nur in der Rhein- und Mainebene und ihrer nächsten Umgebung zu erfreuen.

[2]) In den ärarialischen Waldungen Bayerns wurden im Jahre 1878 an Fichtenlohrinde gewonnen:

in Oberbayern	24 665	Ctr.
„ Schwaben	9 253	„
„ Niederbayern	5 860	„
„ Mittelfranken	2 294	„
„ Oberpfalz	1 291	„
„ Oberfranken	369	„
in Sa.	43 732	Ctr. mit einem Gesammterlös excl. Gewinnungskosten von 23 403 Mk.

Im Jahre 1880 betrugen die Ergebnisse an Fichtenlohrinde in den bayrischen Staatswaldungen 31 073 Ctr. mit einem Erlös von 12 223 Mk.

Leder, sie wird deshalb vermischt mit Spiegelrinde oder Knoppern, Valonea etc. verwendet. Bis gegen Ende der 50er Jahre wurde in Oesterreich nur mit Fichtenrinde und Knoppern gegerbt.

Behufs ihrer Gewinnung schält man in den Fichtenhochwaldungen vorzugsweise die Mittel- und kleinen Bauhölzer (von 60—80 Jahren) sofort nach dem Fällen ab. In den Alpen geschieht die Fällung zur Saftzeit, in tieferen Lagen im Winter und die Schälung im April.

Gute Fichtenrinde ist auf der Innenseite hellgelb bis bräunlich und glatt, auf der Aussenseite hellrothbraun und mit Borke versehen. Bei den besseren Sorten ist die Borke dünn und hat feine Schuppen, an älteren Rinden wird die Borke bis über 5 mm dick und die Schuppen sind breit und dunkel. Der Geruch der Rinden ist balsamisch, der Geschmack harzig-aromatisch und mehr oder weniger adstringirend.

Der Gerbstoffgehalt der Fichtenrinde ist nach Alter, Lage und Standort (Exposition, Meereserhebung) sehr verschieden.

Im Jahre 1862 wurden auf Veranlassung des Generalcomité des landw. Vereins in Bayern Gerbstoffbestimmungen zahlreicher Fichtenrinden von verschiedenem Alter durch Feser in München (nach der Müller'schen Methode) vorgenommen.[1]) Das Material dazu lieferten die k. bayr. Staatsreviere Utting, Peulendorf, Vilgertshofen, Vorderriss, Forstenried und Geroldsgrün. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle übersichtlich zusammengestellt:

Gerbstoffgehalt lufttrockener Fichtenrinden in Procenten.

Alter Jahre	Höchster Gehalt	Niedrigster Gehalt	Mittel	Zahl der Analysen
18— 30	14.00	2.50	8.60	Mittel aus 12 Analysen
31— 40	14.40	6.50	9.90	„ „ 7 „
41— 60	12.00	4.50	8.04	„ „ 9 „
61— 80	10.40	3.60	6.12	„ „ 8 „
81—125	10.20	3.20	5.74	„ „ 12 „

Am gerbstoffreichsten sind im Allgemeinen die Rinden von 30- bis 60jährigen Bäumen (8—10 %), mit zunehmendem Alter vermindert sich der Gerbstoffgehalt in der Regel ziemlich bedeutend. Die Borke soll nach Eitner's Untersuchungen oft fast ebensoviel Gerbstoff enthalten, wie der innere Theil der Rinde, das sog. Fleisch.

[1]) Ergebnisse landw. u. agr.-chem. Versuche, München, 1863, 4. Heft, S. 49.

Da die zum Gerben benutzten Fichtenrinden in der Regel von Bäumen zwischen 60 und 100 Jahren stammen, so kann man für diese einen mittleren Gerbstoffgehalt von 6—7 % annehmen. Durchschnittlich enthält somit Fichtenrinde nur halb so viel Gerbstoff als gute Eichenspiegelrinde, was auch mit der Erfahrung der Gerber übereinstimmt, dass 2 Theile Fichtenlohe 1 Theil Eichenlohe ersetzen. Wiesner nimmt als durchschnittlichen Gerbstoffgehalt für Fichtenrinde 8 % an.

Fleck[1]) fand:

in 15— 20	jähriger	Fichtenrinde	10.80 %
„ 20— 30	„	„	7.90 %
„ 30— 40	„	„	7.45 %
„ 40— 50	„	„	10.66 %
„ 80—100	„	„	8.66 %

W. Eitner hat in gleichalterigen (60jährigen) Fichtenrinden bei gleicher (südöstlicher) Exposition in Kärnthen folgende Gerbstoffgehalte gefunden:

auf Dolomit	in	2300′	13.85 %
„ „	„	2800′	10.51 %
„ Schiefer	„	3800′	8.85 %
„ „	„	4200′	7.50 %

Mit der Zunahme der Höhe verminderte sich der Gerbsäuregehalt beträchtlich.

Sonnige Gebirgslagen von mittlerer Höhe liefern durchschnittlich die besten Fichtenrinden.

Wie sehr der Gerbstoffgehalt in Fichtenrinden verschiedener Länder schwanken kann, geht aus folgenden Bestimmungen W. Eitner's[2]) hervor:

	Im Mittel
Nördliches Böhmen	7.34
Südliches Böhmen	8.23
Westliches Mähren	8.75
Schlesien und östliches Mähren	8.21
Brünner Gegend	8.97
Nordsteiermark	11.03
Südliches Steiermark	13.75
Kärnthen	11.03
Münchener Gegend	6.53

[1]) Chemischer Ackermann, 1863, S. 186.

[2]) Centralbl. f. das gesammte Forstwesen, 1878 (Aprilheft), p. 183 flg.

Einzelne Proben aus Steiermark und Kärnthen zeigten 15—16 % Gerbstoff.

Bei 48 Fichtenstammrinden von Nordsteiermark schwankte nach L. Hampel [1]) der Gerbstoffgehalt von 3.3—24.6 % Die meisten dieser Analysen ergaben offenbar zu hohe Procente.

G. Holzner [2]) hat die lufttrockene Rinde von 2 Fichtenbäumen aus dem Reviere Freising (nach der Methode von F. Jean) untersucht und erhalten:

In einer 93jährigen Fichte				In einer 49jährigen Fichte			
Höhe über dem Stocke	Gerbstoffprocente	Gerbstoff in 1 qcm Rinde	Gerbstoff in 1 ccm Rinde	Höhe über dem Stocke	Gerbstoffprocente	Gerbstoff in 1 qcm Rinde	Gerbstoff in 1 ccm Rinde
1 m	7.11	41.75 mg	41.75 mg	—	—	—	—
5 „	9.29	37.03 „	52.90 „	4.0 m	10.12	21.87 mg	72.91 mg
15 „	9.00	34.25 „	68.50 „	7.5 „	10.64	24.42 „	81.40 „
25 „	10.92	34.64 „	115.46 „	14.0 „	9.07	22.51 „	75.03 „

Wir sehen, dass der Gerbstoffgehalt der Rinde eines und desselben Stammes schon ein verschiedener ist; wie bei allen Holzarten nimmt er auch bei der Fichte im Allgemeinen vom unteren (älteren) Stammstücke bis zum oberen (jüngeren) zu.

Holzner zieht aus seinen Untersuchungen folgende Schlüsse:

a. Der Cubikraum ist der schlechteste Massstab, den Werth der Fichtenrinde zur Gewinnung des Gerbstoffes zu bestimmen.
b. Einen verlässigeren Massstab bildet das Gewicht der lufttrockenen Rinden, wobei sie einen um so höheren Werth haben, je jünger sie sind.
c. Wie das Gewicht, so ist der Flächenraum als Massstab für den Werth der Fichtenlohrinde jedenfalls mehr geeignet als der Cubikraum. Hierbei steigt der Werth der Rinde mit dem Alter der Bäume (bis zu 100 Jahren).

3. **Tannenrinde** (von Abies pectinata) mit 4—6, auch 8 % Gerbsäuregehalt wird in manchen Gegenden Steiermarks und Oberösterreichs anstatt Fichtenrinde mit Zusatz von Divi-Divi etc., dann in der Schweiz mit Eichenrinde vermengt angewendet.

4. **Lärchen- und Buchenrinde.** Ueber den Gerbsäure-Gehalt der Lärchen- und Buchenrinde (von 40jährigen Bäumen) in den verschiedenen Monaten eines Jahres wurden im Jahre 1860/61 von Dr. Handtke in Tharand Untersuchungen vorgenommen, deren Ergebnisse in folgender Tabelle zusammengestellt sind. [3])

---

[1]) Centralbl. f. das gesammte Forstwesen 1878, p. 298 flg.

[2]) Ganghofer, forstl. Versuchswesen, Bd. 1.

[3]) Chem. Ackersmann, 1863, S. 186.

Gerbsäuregehalt vollkommen trockener Buchen- und Lärchenrinde in Procenten.

Monat	Buchenrinde			Lärchenrinde		
	Unten	Mitte	Oben	Unten	Mitte	Oben
März	4.78	5.64	6.69	5.46	8.38	10.04
April	4.31	5.34	5.74	5.39	7.28	10.58
Mai	3.00	3.67	5.17	3.63	8.62	11.30
Juni	3.40	4.74	5.47	3.55	7.14	11.64
Juli	2.64	2.72	3.99	4.36	7.53	10.48
August	4.09	4.60	4.73	4.82	8.10	11.20
September	2.79	3.64	4.12	5.88	6.42	10.14
October	2.98	3.53	4.88	5.76	6.71	8.33
November	3.86	5.77	6.72	5.90	6.84	8.04
December	4.35	6.01	6.94	4.96	5.64	8.18
Januar 1861	4.75	5.10	7.24	5.69	6.61	9.21
Februar	4.45	4.90	5.31	4.36	8.44	9.46
Mittel	3.78	4.64	5.58	4.98	7.30	9.90
	4.66			7.40		

Vorstehende Zahlen zeigen, dass die Buchenrinde wegen ihres geringen Gerbsäuregehaltes höchstens ausnahmsweise als Gerbmaterial verwendbar ist; die Lärchenrinde, welche in England und Irland zum Gerben von Schaffellen benutzt wird, steht dagegen der Fichtenrinde nahe, übertrifft sie sogar nicht selten und wird dieser in den Alpen und Karpathen vorgezogen.

Für die lufttrockene Lärchenrinde kann man einen durchschnittlichen Gerbstoffgehalt von 6—6½ %, für die lufttrockene Buchenrinde einen solchen von 3—4 % annehmen.

Wie bei allen Rinden nimmt auch bei diesen der Gerbsäuregehalt vom unteren Theile des Stammes bis zum Gipfel beträchtlich zu. Die jungen Rinden sind folglich immer gerbsäurereicher als die älteren. Buchenrinde ist im Winter am reichsten, im Sommer am ärmsten an Gerbsäure; Lärchenrinde enthält dagegen die meiste Gerbsäure im Frühjahr, die wenigste im Winter, doch ist der Unterschied in den einzelnen Jahreszeiten nicht bedeutend, was sich aus nachstehender Zusammenstellung ergibt.

Jahreszeiten	Gerbsäuregehalt der Buchenrinde				Gerbsäuregehalt der Lärchenrinde[1])			
	Unten	Mitte	Oben	Mittel	Unten	Mitte	Oben	Mittel
Winter (Decbr.—Febr.)	4.52	5.53	6.50	5.45	5.00	6.90	8.95	6.95
Frühjahr (März—Mai)	4.03	4.88	5.87	4.93	4.83	8.10	10.64	7.86
Sommer (Juni—August)	3.38	4.02	4.73	4.04	4.24	7.60	11.10	7.65
Herbst (Septbr.—Nov.)	3.21	4.31	5.24	4.25	5.85	6.65	8.87	7.12

L. Hampel[2]) fand in der Rinde eines auf sehr humosem Boden 822 m über dem Meere gewachsenen 85jährigen Lärchenstammes im Winter nur sehr geringe Gerbstoffmengen:

1 m über dem Boden, 7 mm dicke Rinde 3.9 % Gerbsäure,
8 m „ „ „ 6 mm „ „ 8.3 % „
14 m „ „ „ 4 mm „ „ 0.1 % „

5. **Weidenrinde** von 1—1½ cm dicken Stämmen, oder von jungen 2—4jährigen Trieben verschiedener Salixarten, wird schon seit alter Zeit im Norden und Osten Europa's, in Norwegen, Schweden, Finnland und Russland als Hauptgerbematerial verwendet und verschafft den in diesen Ländern erzeugten Oberledern ihren guten Ruf. Auch das berühmte dänische und schwedische Handschuhleder wird mit der Rinde der Sahlweide gegerbt. In Russland ist Weidenrinde das Hauptgerbematerial; das russische Juchtenleder wird entweder ausschliesslich mit Weidenrinde oder ausnahmsweise gemengt mit Birkenrinde bereitet. In den letzten Jahren sind in Russland (einschliesslich Polens, aber ausschliesslich Finnlands und Kaukasus) jährlich 6½ Mill. kg Weidenrinden verbraucht worden und nur 2.5 Mill. kg Eichen-, Birken- und Fichtenrinde.[3]) Einige Fabriken in Deutschland, welche ebenfalls Juchten zumeist für Galanteriezwecke gerben, beziehen dieses Gerbematerial aus Russland, wo die Flussufer der grossen sarmatischen Ebene auf viele Quadratmeilen Ausdehnung mit den für die Zwecke der Gerberei dienlichen Weidenarten bedeckt sind. Man benutzt

[1]) Der Bast der Lärchenrinde ist 2—3mal so reich an Gerbsäure, als die äussere Borke; er enthält im Mittel 12 % Gerbstoff, die Borke nur 4.80 %.

[2]) Centralbl. f. das gesammte Forstwesen, 1878, S. 298.

[3]) Centralbl. f. das gesammte Forstwesen, 1879, S. 329. Den eigenthümlichen, charakteristischen Geruch verdankt das Juchtenleder nicht der Weidenrinde, sondern dem Birkentheer (Birkenöl), womit es eingerieben wird. Man erhält denselben durch trockene Destillation der weissen äusseren Birkenrinde; er bildet eine braunschwarze, ziemlich dickflüssige Masse von eigenthümlichem Geruch. Früher wurde er nur in Russland dargestellt, in neuerer Zeit hat man auch in Deutschland und Oesterreich mit dessen Fabrikation begonnen.

dort insbesondere die Rinde der Sandweide (Salix arenaria), der Fieberweide (Salix russeliana) und der Lorbeerweide (Salix pentandra), die bezüglich ihres Gerbstoffgehaltes gleichwerthig mit den besseren Eichenrinden sind und 12—13 % Gerbsäure enthalten. Ein sehr brauchbares und schätzenswerthes Gerbmaterial namentlich für Oberleder liefern auch die jungen Rinden der Korbweide (Salix viminalis) mit ca. 6—11 % Gerbsäure, der Purpurweide (Salix purpurea), der Sahlweide (Salix caprea), der Silberweide (Salix alba), Bruchweide (Salix fragilis), Grauweide (Salix cinerea) und der Uferweide (Salix incana).

An der land- und forstwirthschaftlichen Akademie zu Moskau wurden in den letzten Jahren Untersuchungen über den Gerbstoffgehalt der Weidenrinden angestellt, welche ergaben, dass vornehmlich baumartige Weiden mit behaarten Blättern das meiste Tannin enthalten; diesen stehen die strauchartigen Weiden nahe. Unter den 19 untersuchten Weidenarten schwankt der Gerbstoffgehalt zwischen 12.12 und 4.85%. So enthält z. B. Salix caprea in 2—3-jährigen Trieben 12.12%, Salix fragilis und S. alba 9.39%, S. pentandra 7.88, S. viridis 6.97, S. stipularis 4.85%.[1])

W. Eitner fand:

in Sandweidenrinde (S. arenaria)	12.89 %
in Fieberweide (S. Russeliana) .	12.15 %
in Korbweide (S. viminalis) . .	11.86 %
in Purpurweide (S. purpurea) .	8.05 %

Gerbsäure.

Aeltere Beobachter fanden meist geringere Zahlen für Weidenrinde (wohl meist Sahlweide): Hager 6—12, G. Müller 7.1, Bunge 4 %.

In neuerer Zeit wird auch in Deutschland ziemlich viel Rinde der Sahl- und Korbweide zur Herstellung feiner, leichter Ledersorten (Handschuhleder, Saffianleder) verwendet. Die Stuttgarter Gerbereien verarbeiten viel von jenen Weidenrinden, welche als Nebenprodukt der Korbweidennutzung im Neckarthale gewonnen werden.

6. **Birkenrinde** (von Betula alba) wird in Europa, namentlich in Schweden und Finnland viel gebraucht und in Russland mit Weidenrinde gemengt zur Bereitung des Juchtenleders angewandt.

Zum Gerben dient nur die innere Rinde erwachsener Stämme. Die weisse lederartige Aussenrinde (Korkschicht) ist gerbstofffrei, enthält dagegen fast 50 % Betulin, das bei der trockenen Destillation der Rinde den Birkentheer oder das Juchtenöl liefert, welches, wie oben bemerkt, zum Einfetten des russischen Juchtenleders verwendet wird und demselben den bekannten charakteristischen Geruch ertheilt.

---

[1]) Centralbl. f. das gesammte Forstwesen 1879, S. 215.

Der Gerbstoffgehalt der Birkenrinde wechselt von 2—6 %, im Mittel dürfte er 3—4 % betragen.

7. **Ulmenrinde**, von Ulmus campestris, mit 4—5 % Gerbsäure, wird in Norwegen gebraucht und liefert das schöne norwegische Handschuhleder.

8. Die **Erlenrinde** (von der Schwarzerle, Alnus glutinosa) zeichnet sich durch grossen Gerbstoffgehalt aus. Davy fand darin 16 %, Gassicourt 16.5, Eitner 16—20 % Gerbsäure; gerbstoffärmer ist die Rinde der Weisserle (Alnus incana), in der L. Hampel im Mittel von 2 Analysen 6.75 % Gerbsäure fand.

In Slavonien und in Russland soll die Schwarzerlenrinde an einigen Orten stark verwendet werden.[1])

9. Hier und da wird im südlichen Europa die noch glatte Rinde der Zweige der Rosskastanie zum Gerben verwendet. Da sie aber sehr gerbstoffarm ist (2—3 %), ist sie nur zu Schwellbeizen geeignet.

Nachdem wir nun die wichtigsten in Gerbereien und Färbereien verwendeten gerbstoffhaltigen Rohstoffe des Pflanzenreiches kennen, wollen wir sie des besseren Ueberblickes wegen nach ihrem Gerbstoffgehalte geordnet nochmals zusammenstellen.

Es enthalten im Durchschnitt:

Chinesische Galläpfel . . .	70.0—77.0 %	Gerbstoff,
Asiatische „ . . .	55.0—60.0 %	„
Südeuropäische „ . . .	25.0—30.0 %	„
Catechu	40.0—50.0 %	„
Valonea	40.0—45.0 %	„
Knoppern	30.0—45.0 %	„
Divi-Divi	30.0—40.0 %	„
Mimosarinden aus Australien	über 30.0 %	„
Manglerinden aus Südamerika	23.0—33.0 %	„
Monesiarinden aus Brasilien	über 30.0 %	„
Curtidorrinden aus Südamerika	20.0—24.0 %	„
Persearinde aus Chili . . .	17.0—18.0 %	„
Sumach oder Schmack . .	12.0—18.0 %	„
Beste Eichenspiegelrinde . .	16.0—20.0 %	„
Gute Spiegelrinde . . .	12.0—15.0 %	„
Mittlere „ . . .	10.0—12.0 %	„
Geringe „ . . .	7.0— 9.0 %	„
Geputzte alte Eichenrinde .	8.0—10.0 %	„

[1]) v. Höhnel, die Gerberinden, S. 56.

Ungeputzte alte Eichenrinde	5.0— 8.0 %	Gerbstoff,
Schwarzerlenrinde	8.0—15.0 %	„
Junge Weidenrinden . . .	8.0—12.0 %	„
Fichtenrinde von jungen (30- bis 60jährigen) Bäumen	8.0—10.0 %	„
Fichtenrinde von älteren (60- bis 100jährigen) Bäumen	6.0— 7.0 %	„
Lärchenrinde	6.0— 8.0 %	„
Tannenrinde	4.0— 8.0 %	„
Birkenrinde	3.0— 5.0 %	„
Ulmenrinde	4.0— 5.0 %	„
Buchenrinde	3.0— 4.0 %	„
Rosskastanienrinde	2.0— 3.0 %	„

Vegetabilische Stoffe mit nur 4 % Gerbstoff können mit Vortheil zum Gerben nicht mehr verwendet werden.

Nach Mittheilung von Fabrikdirektor Anthon ist zum Gerben von 1 kg Haut erforderlich:

von Eichenrinde, je nach Qualität	4— 6	kg,
bisweilen auch . . .	8—10	„
„ Eichenblättern (Mai) . . .	10	„
„ Fichtenrinde	8	„
„ Lärchenrinde	8	„
„ Weidenrinde	8—10	„
„ Birkenrinde	10	„
„ Ahornrinde	10	„
„ Buchenrinde	18	„
„ Erlenrinde	18	„
„ Galläpfeln	1.25	„
„ Knoppern	2	„
„ Valonea	2	„
„ bestem Sumach	3	„

Aus diesen Angaben lässt sich der Gerbstoffgehalt der Rohmaterialien nach den Erfahrungen der Praxis bemessen.

Welche Rolle spielt Gerbstoff bei der Lederbereitung?

Bekanntlich ist der Zweck des Gerbens, die enthaarte und gereinigte thierische Haut (die sog. Blösse) [1]) in Leder, d. h. in eine Substanz zu verwandeln, welche

[1]) Zu dickem Sohlenleder verwendet man Stier- und Ochsenhäute; zu leichtem Sohlenleder und zu Oberleder werden Kuhhäute verarbeitet; die Häute der Kälber geben gutes Oberleder für Schuhwerk; Pferdehäute liefern Leder für Sattlerarbeiten; die Häute der

sich von der Haut dadurch unterscheidet, dass sie der Fäulniss in hohem Grade widersteht, nach dem Trocknen nicht hornartig wird, sondern biegsam und geschmeidig bleibt, für Wasser schwerer durchdringlich ist und beim Kochen mit Wasser entweder nicht oder nur nach längerer Zeit in Leim verwandelt wird. [1])

In der Roth- oder Lohgerberei geschieht die Gerbung der Häute mit gerbstoffhaltigen Pflanzenstoffen; in der Weissgerberei mit Alaun (Thonerdesalzen) und Kochsalz; in der Sämisch- oder Oelgerberei durch Behandeln mit Fetten (Thran). [2])

Früher glaubte man allgemein, die Häute würden bei der Lohgerberei dadurch in Leder verwandelt, dass sich die Gerbstoffe mit der Hautsubstanz chemisch vereinigen. [3]) Durch die ausgezeichneten Untersuchungen und Versuche Knapp's wissen wir aber nun, dass der Gerbeprocess nicht auf chemischen, sondern auf physikalischen Principien beruht und dass Leder im weiteren Sinne des Wortes nichts als Haut ist, in welcher man durch irgend ein Mittel das Zusammenkleben der Hautfasern beim Trocknen und die leichte Fäulniss derselben verhindert hat.

Die verschiedenen Gerbemittel haben mithin nur den Zweck, in die

---

Lämmer und jungen Ziegen geben gutes Handschuhleder; die Felle von Hirschen, Rehen, Gemsen und Schafen werden zu Waschleder verarbeitet; Schweinehäute geben ein dünnes, sehr festes, besonders für Sattelsitze verwendetes Leder.

[1]) Zu welcher Zeit die Kunst der Lederbereitung erfunden worden ist, lässt sich nicht sagen. In den Schriften der Alten ist überall bereits vom Leder die Rede, fast nirgends aber von der Art und Weise seiner Bereitung. Nach den Angaben von Plinius gerbten die Gallier mit aus Birkenrinde gewonnenem Bitumen, das noch heutzutage die Russen zur Fabrikation des Juchtenleders anwenden. Gewöhnlich nimmt man an, dass die Roth- oder Lohgerberei aus dem Orient nach Europa gekommen sei.

[2]) Das für Schuhe und Stiefel, für Reitzeug bestimmte Leder, dann das Juchtenleder, Saffian, das lackirte Leder (für Schuhe, Wagendecken, Wagenbekleidungen, Helmschirme), und das dänische und norwegische Handschuhleder wird in der Lohgerberei mit gerbstoffhaltigen Substanzen hergestellt (lohgares Leder); das weisse, sehr weiche Leder zu Schuhfutter, zu Sattler- und Riemerarbeiten, das Leder für Glacéhandschuhe wird in Weissgerbereien mit Alaun und Kochsalz bereitet (weissgares Leder); das weiche waschbare Leder zu Beinkleidern, Hosenträgern, Gamaschen, waschledernen Handschuhen, zu Bändern und Bandagen für chirurgische Zwecke wird in den Sämischgerbereien mit Fett oder Thran gegerbt und heisst Oelleder oder sämischgares Leder.

[3]) C. Böttinger (Chem. Centralbl., III. Folge, 11. Jahrg., 1880, No. 32) hat jüngst aus Eichenrinde einen Stoff extrahirt, der mit dem Phlobaphen der Gerbsäure, mit Eichenroth identisch ist, und den er für das eigentliche gerbende Princip bei der Lohgerberei hält, während nach ihm die Gerbsäure nur als Lösungsmittel für Phlobaphen dient und die Einverleibung in die thierische Haut vermittelt. Fachmänner haben schon längst erkannt, dass bei der Lohgerbung nicht nur Gerbstoff, sondern auch deren Phlobaphen eine wichtige Rolle spielt.

Poren der Blösse einzudringen und sich auf den Fasern durch Flächenanziehung in ähnlicher Weise niederzuschlagen, wie die Farbstoffe auf Seide, Wolle oder Baumwolle. Nach erfolgter Aufnahme müssen sie von der Hautfaser dauernd so festgehalten werden, dass sie durch Wasser nicht mehr entzogen werden. Es können daher die verschiedensten Körper zum Gerben Verwendung finden, sofern sie die Fähigkeit besitzen, die Neigung der Haut zur Fäulniss möglichst aufzuheben und das Zusammenkleben der Hautfasern beim Trocknen zu verhindern. Bei der Lohgerberei wird die Hautfaser mit Gerbstoff, bei der Weissgerberei mit einem Thonerdesalz, bei der Sämischgerberei mit Fett (Thran) umhüllt, wodurch die Fasern gleichsam wie mit Firniss überzogen werden, der das Zusammenkleben derselben beim Trocknen verhindert und die Fasern vor dem Zutritt der Luft schützt, wodurch sie sehr lange der Fäulniss widerstehen.

Um lohgares starkes Sohlleder zu erhalten, werden die gereinigten Ochsen- oder Stierhäute in Lohgruben oder in Bottichen abwechselnd mit Lohe geschichtet und so viel Wasser eingepumpt, dass etwas über der Haut steht. Der in der Lohe enthaltene Gerbstoff geht allmählich zum grössten Theil (bis auf etwa $1^1/_2$ %) in Lösung über und dringt in die Haut ein. Noch bevor aller Gerbstoff der Gerberbrühe entzogen ist, werden die Häute nach 8–10 Wochen herausgenommen und in eine zweite Grube mit frischer Lohe eingesetzt; nach Verlauf von weiteren 3—4 Monaten kommen die Häute mit Lohe in eine dritte Grube (dritter Satz), wo sie wieder 4—5 Monate liegen bleiben, um vollkommen gar zu werden. Bei sehr starken Häuten muss bisweilen noch ein vierter oder fünfter Satz gemacht werden, so dass die Häute je nach ihrer Stärke 1—$1^1/_2$ Jahre und noch länger in der Lohgrube verweilen. Leichtere Kalbfelle für Oberleder bedürfen zum Gerben in der Lohbrühe 7—8, schwerere auch 11—12 Wochen. Nach dem Trocknen wiegt lohgares Leder ungefähr 10—12 % mehr als die trockene Rohhaut. Zum Gerben von 1 Ctr. Haut braucht man je nach Qualität 4—6, bisweilen auch 8 Ctr. Lohe.[1])

Mineralgerbung. Die seit langer Zeit bekannte Thatsache, dass nicht nur Gerbstoffe, sondern auch Mineralsalze, wie Eisenoxyd- und Chromsalze durch Flächenanziehung auf der Hautfaser niedergeschlagen und fixirt werden können, ermöglicht das Gerben der Häute ohne Anwendung von Eichenrinde oder anderen gerbstoffhaltigen Ma-

[1]) Die gebrauchte und ausgenützte Gerberlohe ist als Streumaterial sehr zu empfehlen, eignet sich aber auch vortrefflich zum Schutze der Obst- und Gemüsepflanzungen gegen schädliche Einwirkungen übermässiger Hitze und Kälte. Werden Beete, welche mit jungen Bäumchen oder Sträuchern besetzt sind, etwa 17 cm hoch mit genutzter Lohe bedeckt, so bleibt der Boden unter der Decke locker, feucht, frei von Unkraut und von Engerlingen, und die Wurzelbildung wird befördert. Lässt man ausgelaugte Gerberlohe ein Jahr lang in Haufen liegen und begiesst sie zeitweise mit Jauche, so bekommt man ein gutes Düngemittel für humusarme Bodenarten, das sich namentlich für Gärten gut eignet.

terialien. Schon vor mehr als hundert Jahren (1770) nahm ein Engländer, Namens Johnson, ein Patent auf eine Gerbung mit Metallsalzen, allerdings noch in Verbindung mit einer Lohgerbung. Die erste reine Mineralgerbung mit Eisensalzen wurde im Jahre 1794 in England vorgenommen; weit entwickelter war später die Eisengerbung in Frankreich (Patente von 1842, 1855), aber niemals entsprach das mineralgare Leder den Anforderungen des Publikums und keine Methode hat Eingang in die Praxis gefunden. Nach vielfachen Versuchen gelang es vor wenigen Jahren dem bekannten Technologen Prof. Knapp in Braunschweig, die früher dem Wasser nicht widerstehende Eisengerbung durch Eisenseife zu fixiren und auf einfache und billige Weise eine Eisenoxydsalzlösung (basisch schwefelsaures Eisenoxyd) [1]) herzustellen, mit der in einem Zeitraum von 8 Tagen Leder bereitet werden kann, das gutem lohgaren Leder nicht nachstehen soll. [2])

Eine Schwierigkeit bei der Erzeugung desselben liegt in der Erhaltung einer gewissen Biegsamkeit. Verfährt man bei seiner Bereitung nicht sehr vorsichtig, so wird es leicht spröde und blechig. Herr Prof. Knapp theilte mir aber vor Kurzem brieflich mit, dass jeder Grad der Steifigkeit und Geschmeidigkeit erzielt werden kann, vom steifen Sohlleder an bis zum weichsten zügigen Glacéhandschuhleder. Immerhin ist noch viel zu thun, um die Eisengerbung den Anforderungen des fabrikmässigen Betriebes und des Marktes genauer anzupassen und der Rothgerberei ebenbürtig zu machen.

Jedes Leder lässt sich durch Entziehung des Gerbemittels wieder entgerben und in thierische Haut verwandeln, die sich dann in kochendem Wasser zu Leim auflöst. Bei eisengarem Leder geschieht dies durch Ein-

---

[1]) Behufs Darstellung der Eisensalzlösung setzt man zu einer kochenden Lösung von Eisenvitriol so viel Salpetersäure als zur vollständigen Oxydation des Eisenoxyduls erforderlich ist. Zu der das Eisen nun als Eisenoxyd enthaltenden Lösung fügt man dann wieder Eisenvitriol, bis das auftretende Aufbrausen aufgehört und die Lösung eine gelbrothe Farbe hat. Nach einem neuen Patent verwendet man jetzt zur Herstellung der Eisenlösung statt Salpetersäure eine äquivalente Menge von Schwefelsäure und Natronsalpeter, die man zur kochenden Lösung von Eisenvitriol setzt. Das Natron des Salpeters tritt in das Eisenoxydsalz ein und bildet einen constituirenden Bestandtheil desselben.

[2]) Die Fabrikation des eisengaren Leders geschieht nach Knapp auf folgende Weise: Man hängt die Haut, nachdem sie wie üblich vorbereitet worden ist, in die kalte und auf passende Concentration gebrachte Lösung des Eisensalzes ein; nach 2 bis höchstens 4 Tagen ist sie vom Eisenoxydsalz vollkommen durchdrungen und gar; das Leder wird dann mit Fett getränkt und mit Hilfe einer drehbaren Trommel Eisenseife hineingearbeitet, die man aus Seifenlösungen mittelst der genannten Eisensalzlösung niederschlägt. Die Firma Gottfriedsen u. Co., früher in Braunschweig, jetzt mit der Lederfabrik Osipoff u. Co. in Petersburg verbunden, bereitet eisengares Sohlleder im Grossen.

wirkung verdünnter Säuren, bei lohgarem durch verdünnte alkalische Lösungen, z. B. Soda, Ammoniak[1]) etc. Man kann leicht durch Versuche experimentell nachweisen, dass eisengares Leder in kürzerer Zeit und vollkommener entgerbt wird, als lohgares Leder. Daraus dürfte folgen, dass der Eichengerbstoff von der Haut fester gebunden ist, als das Eisensalz. Aber trotzdem wird lohgares Leder allmählich doch durch das in der Stallluft enthaltene Ammoniak (Pferdegeschirr), durch die Ausdünstung der Füsse (alte Schuhsohlen), durch ammoniakhaltige Jauche angegriffen.

Das eisengare Leder hat neuerdings Konkurrenz erhalten durch das chromgare Leder, welches von der Firma Heinzerling u. Comp. in Frankfurt a/M. bereitet wird.

Bei dieser neuen Gerbmethode, die sich vorzugsweise auf Oberleder erstreckt, kommen die enthaarten und gereinigten Häute in eine Lösung von saurem chromsaurem Kalium oder saurem chromsaurem Natrium, Alaun und Kochsalz[2]) und lässt sie darin einige Tage liegen. Um die Chromsalze auf die Hautfaser zu fixiren, werden die Häute zweckmässig in einer Lösung von Chlorbaryum oder essigsaurem Blei, oder von Seife kurze Zeit eingeweicht. Das geglättete noch feuchte Leder wird zuletzt wie lohgares Leder gefettet.

Dieses Chromleder soll ebenso geschmeidig, weich und ebenso haltbar sein wie lohgares Leder; da es ferner mit viel Fett imprägnirt ist und die Eigenschaft besitzt, das Fett mit grosser Zähigkeit dauernd festzuhalten, so soll es zugleich wasserdichter als gewöhnliches Leder sein. Durch Behandeln mit verdünnter Säure wird auch das Chromleder entgerbt und wieder in rohe Haut verwandelt.

Die Produktionskosten betragen 20 bis 25 % weniger als bei lohgarem Leder; der Gerbprocess dauert bei leichten Häuten nur 3 Tage, bei schweren Häuten 5 Tage.

Ob mineralgares Leder mit der Zeit das lohgare vollständig wird ersetzen können, ist eine Frage, die nur durch langjährige Erfahrung entschieden werden kann.

Jedenfalls ist die Mineralgerbung eine Thatsache, womit auch der Forstmann zu rechnen hat, denn es müsste eine Entwerthung der Lohschläge eintreten, sobald sie sich im Grossen Eingang in den praktischen Betrieb verschaffen und die Lohgerbung vollständig verdrängen oder doch wesentlich einschränken würde. Vorläufig besteht diese Gefahr noch nicht, aber

---

[1]) Am besten gelingt das Entgerben, wenn man eine Probe des lohgaren Leders in kalte verdünnte Sodalösung, eisengares Leder in verdünnte Salzsäure so einhängt, dass beide unter dem Spiegel der Flüssigkeit untergetaucht sind; man lässt so lange stehen, bis die Entgerbung erfolgt ist.

[2]) Nach einem neuen Patent werden anstatt Alkalichromat in Verbindung mit Alaun und Kochsalz jetzt Chromsulfat und Chromchlorid nebst Aluminiumchlorid verwendet.

stets muss der weiteren Entwickelung der Mineralgerbung auch vom forstwirthschaftlichen Standpunkte aus um so grössere Aufmerksamkeit zugewendet werden, als es schon von Belang wäre, wenn nur ein Theil des jetzt mit Lohe gegerbten Leders künftighin mit Eisen- oder Chromsalzen dargestellt werden würde.

Fünfte Gruppe:

Aetherische oder flüchtige Oele.

Die Stoffe, welche vielen Blumen, Blüthen, Blättern, den aromatischen Kräutern, den Gewürzen und Parfüms einen mehr oder minder angenehmen aromatischen Geruch ertheilen, bestehen aus organischen Verbindungen, die bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig sind und die allgemeine Bezeichnung „ätherische oder flüchtige Oele“ erhalten haben.

Alle Pflanzen und Pflanzentheile, die man ihres Wohlgeruches wegen schätzt, enthalten irgend ein ätherisches Oel, das schon in sehr geringer Menge im Stande ist, den betreffenden Pflanzentheilen einen charakteristischen Geruch zu ertheilen. Der liebliche Duft in Gärten, auf Wiesen, in Wäldern wird dadurch hervorgebracht, dass jeder riechende Pflanzentheil unaufhörlich etwas ätherisches Oel aushaucht, das sich der Luft beimischt und erregend auf unsere Geruchsnerven wirkt.

In manchen Gewächsen sind ätherische Oele im ganzen Körper vertheilt, wie in unseren Nadelhölzern, die von der Wurzel bis zur Frucht ein ätherisches Oel (Terpentinöl) enthalten. Häufig kommen nur in bestimmten Theilen der Pflanze ätherische Oele vor. Bei sehr vielen Gewächsen finden sie sich ausschliesslich in den Blüthen, wie in den Rosen, Reseden, Veilchen, Gartennelken, Narcissen, Hyacynthen, Levkojen, Jasmin, Maiglöckchen, Heliotrop, Lindenblüthen, Akazienblüthen, Orangenblüthen, Magnoliablüthen u. a.; oft speichert sich ätherisches Oel nur in den Samen auf, wie in unseren Gewürzen, im Anis, Fenchel, Kümmel, Coriander, während es in anderen Pflanzen am reichlichsten in den Blättern zur Ausbildung gelangt, wie im Rosmarin, Salvei, Lavendel, Thymian, Majoran, Pfeffermünze, Melisse, Moschuskraut, in den Blättern der Eucaliptusarten u. s. w. Mitunter dienen die Wurzeln als Behälter der ätherischen Oele, wie bei Calmus, Veilchenwurzel (dem kriechenden Wurzelstock der Schwertlilie, Iris florentina). In wohlriechenden Früchten kommen ätherische Oele oft nur in der äusseren Fruchtschale vor, wie in den Citronen, Orangen oder Pomeranzen und Apfelsinen. Dass auch das Holz und die Rinde mancher Bäume ätherische Oele enthalten, beweist der charakteristische Geruch der Rinde und des Holzes unserer

Nadelbäume (Coniferen). Die im südlichen und östlichen Deutschland, im Elsass, dann besonders in Ungarn vorkommende Mahalebkirsche (Prunus Mahaleb) hat zur Blüthezeit eine stark und angenehm riechende Rinde, weshalb die schlanken Schösslinge geschnitten werden, um sie zu Pfeifenrohren und Stöcken zu verarbeiten (Weichselrohr). In warmen und tropischen Ländern finden sich zahlreiche Bäume, welche wohlriechendes Holz oder wohlriechende Rinde liefern. Wir erinnern nur an die Rinde der jungen Zweige des Zimmtlorbeerbaumes (Laurus Cinnamomum), der auf Ceylon und auf den Antillen ausgedehnte Wälder bildet und den Zimmt liefert; an das Rosenholz, das von zwei, auf den canarischen Inseln einheimischen Winden (Convolvulus scoparius und floridus) stammt; an das wohlriechende braunrothe Kernholz des in Nordamerika einheimischen virginischen Wachholders (Juniperus virginiana), das zum Fassen feiner Bleistifte verwendet wird; an das braune Cigarrenkistchenholz oder Cedraholz (fälschlich auch Cedernholz), welches von einem westindischen Baume (Cedrela odorata) stammt; an das Cedernholz (von Pinus Cedrus auf Libanon und in Vorderasien), an das aromatische Sassafrasholz (von einem nordamerikanischen Baume, Laurus Sassafras), das in der Medicin angewendet wird.

Es gibt sogar Bäume, die in ihren einzelnen Organen verschiedene ätherische Oele bereiten. So liefert der Orangenbaum drei von einander abweichende ätherische Oele. In den Blättern dieses Baumes findet sich ein anderes Oel als in den Blüthen, in diesen wieder ein anderes als in den Schalen der reifen Früchte.

Gewisse geruchlose Pflanzentheile entwickeln erst Geruch, wenn sie bei mässiger Wärme mit Wasser längere Zeit in Berührung sind. In diesem Falle entsteht das ätherische Oel durch Spaltung oder Gährung gewisser Pflanzenbestandtheile, die durch vorhandene Fermente veranlasst wird. Man hat diese Oele Fermentöle genannt. So z. B. enthalten die bitteren Mandeln für sich kein ätherisches Oel, es wird aber das bekannte und beliebte Bittermandelöl durch Zersetzung des vorhandenen Amygdalins unter Einwirkung eines Fermentes (Emulsin) gebildet, sobald zerstossene Mandeln mit Wasser schwach erwärmt werden (vergl. Glucoside). Ebenso ist das im Senfteig enthaltene ätherische Senföl, welches die Augen zu Thränen reizt und auf der Haut Blasen zieht, nicht schon im Senf enthalten, sondern erzeugt sich erst durch Zersetzung von Myrosinsäure, wenn gemahlener schwarzer Senfsamen mit warmem Wasser angerührt wird.

Auf Qualität und Quantität des ätherischen Oeles haben Standort, Cultur, Alter, Klima, Jahreszeiten, insbesondere Lichtintensität und Lichtdauer, grossen Einfluss. Sonnenschein (Licht) begünstigt die Bildung der

ätherischen Oele. Deshalb sind Pflanzen an sonnigem und warmem Standort reicher an ätherischen Oelen, als an schattigen Plätzen. Die Rosen unseres Klimas sind trotz ihres starken Geruches so arm an ätherischem Oel (Rosenöl), dass letzteres nur aus den Rosen des Orients dargestellt werden kann. Ebenso stammen unsere Gewürze überwiegend aus tropischen Ländern:

Die Muscatnüsse und die Muskatblüthe (vom Muskatnussbaum, Myristica aromatica) und die Gewürznelken (die unentfalteten Blüthen des Gewürznelkenbaumes, Caryophyllus aromaticus) aus Ost- und Westindien; Cardamom, die reifen Samenkapseln verschiedener Pflanzen der Gattung Amomum, haben ihre Heimath in Ostindien, auf Sumatra und auf den Molukken; Ingwer, die getrocknete Wurzel der Ingwerpflanze (Zingiber officinalis) kommt aus Ostindien, China und Westindien.

Manche Pflanzen halten ihr wohlriechendes Oel hartnäckig fest, in eigenen Gefässen eingeschlossen, so dass man diese Pflanzen trocknen und Jahre lang aufbewahren kann, ohne dass sie ihren Geruch verlieren (Samen, Blätter, Kräuter, Rinden, Holz); andere, die keine solchen Gefässe besitzen, wie die Reseda, das Veilchen, der Jasmin, der Nachtschatten u. a., geben ihre Wohlgerüche in demselben Augenblicke an die Atmosphäre ab, in welchem sie sich in der Blüthe entwickeln. Bei diesen Blumen kann die Verflüchtigung in direktem Sonnenlichte sich so steigern, dass die Pflanzenzelle das ätherische Oel nicht so schnell wieder zu ersetzen vermag. Viele Pflanzen verbreiten deshalb im mässigen Schatten einen stärkeren Duft als im direkten Sonnenlichte. Bei einigen Blumen ist der Geruch Nachts weit intensiver als am Tage.

Die meisten wohlriechenden Blumen finden sich in der gemässigten Zone. In höheren Breiten (Schweden und Norwegen), wo während des Sommers (Vegetationsperiode) fast continuirliches Tageslicht herrscht, ist die Entwickelung der ätherischen Oele und damit auch der Geruch und das Aroma verschiedener Pflanzen und aller wilden und cultivirten Früchte (der Erdbeeren, Kirschen, der verschiedenen Waldbeeren, der Wachholderbeeren) viel stärker als in denselben Gewächsen in mehr südlichen Gegenden, wie in Mittel-Europa. Ebenso nimmt der Geruch der Veilchen gegen den Aequator allmählich bis zum gänzlichen Verschwinden ab. In nördlichen Ländern wird im Sommer durch die längere Dauer des Tageslichts die Bildung der ätherischen Oele und des Aromas in den Früchten befördert, dagegen vermindert sich mit abnehmender Wärme gegen Norden der Zuckergehalt der Früchte.

Die Gewinnung der ätherischen Oele. bildet gegenwärtig einen schwunghaft betriebenen Industriezweig, da der Verbrauch wohlriechender Oele in der Parfümerie (zu Pomaden, Toilettseifen, Haar-

ölen, Mundwasser, Zahnpulver, Zahnpasten, Räucherpulver, wohlriechenden Wässern etc.), dann in Liqueurfabriken, Conditoreien, in der Pharmacie, sehr gross ist und immer mehr zunimmt.[1])

Die meisten ätherischen Oele werden in Italien und im südlichen Frankreich dargestellt und von dort aus in den Handel gebracht. Namentlich ist die Gegend zwischen Toulon und Nizza wegen ihres Blumenbaues und der Darstellung von ätherischen Oelen berühmt. Viele Hunderte von Hectaren des besten Bodens werden dort zur Zucht wohlriechender Pflanzen, wie Veilchen, Jasmin, ächten Akazien, Orangebäumchen u. s. w. benutzt, um aus den Blüthen derselben die ätherischen Oele fabrikmässig darzustellen.[2]) Auch in Algier, wo die klimatischen Verhältnisse noch günstiger sind als in Südfrankreich, werden zu diesem Zwecke wohlriechende Pflanzen in grossen Mengen angebaut. In England finden an einigen Orten Anpflanzungen von Lavendel und Pfeffermünz in grosser Ausdehnung statt.

Die Abscheidung der wohlriechenden ätherischen Oele aus vegetabilischen Substanzen geschieht je nach der Natur derselben auf verschiedene Weise.

Die meisten im Handel vorkommenden ätherischen Oele werden aus den betreffenden Pflanzentheilen (aus bitteren Mandeln, Fenchelsamen, Anis, Kümmel, Lavendelblüthen, Majoran, Thymian, Pfeffermünze, Gewürznelken, Rosen, Rosmarin, Salvei, Zimmt u. a.) durch Destillation mit Wasser gewonnen. Da sie sich beim Siedepunkt des Wassers ohne Zersetzung verflüchtigen, so gehen sie mit den Wasserdämpfen in den Kühlapparat über, scheiden sich aus dem milchig aussehenden Destillat beim Stehen auf der Oberfläche oder auf dem Boden des Wassers ab, und werden auf mechanischem Wege vom Wasser getrennt; eine geringe Menge bleibt im Wasser gelöst und theilt diesem seinen specifischen Geruch und Geschmack mit (die destillirten wohlriechenden Wasser der Apotheken.)

Die lieblichen Riechstoffe vieler Blüthen lassen sich nicht durch Destillation, sondern nur durch Extraktion der betr. Pflanzentheile mit passenden Lösungs-

---

[1]) Die meisten Liqueure werden durch Vermischen gewisser ätherischer Oele mit Weingeist, Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Zucker dargestellt. Ebenso wird das bekannte Eau de Cologne durch Auflösen verschiedener ätherischer Oele in reinem Weingeist erhalten, wozu es viele Vorschriften gibt. Die feinsten Parfümerie-Waaren kommen aus Frankreich und England, dann aus Oesterreich.

[2]) Nizza und Cannes (im südlichen Frankreich) erzeugen durch feld- und gartenmässige Cultur jährlich zusammen etwa 50 000 Pfd. Veilchen; Nizza allein 40 000 Pfd. Orangenblüthen, Cannes etwa 350 000 Pfd. Akazienblüthen.

Der Fabrikant Hermann in Cannes verbraucht jährlich

140 000 Pfd. Orangenblüthen,	32 000 Pfd. Jasminblüthen,
129 000 „ Akazienblüthen,	20 000 „ Veilchen,
140 000 „ Rosenblüthen,	

dazu entsprechende Quantitäten von Rosmarin, Thymian, Münze, Citronen etc.

mitteln gewinnen (Macerations- oder Infusionsmethode) In Nizza, Grasse und Cannes (südliches Frankreich) wird der lieblich feine Geruch den Veilchen, Maiglöckchen, Reseden, Gartennelken, Narcissen, Jasmin, Heliotrop, Orangeblüthen, Akazienblüthen dadurch entzogen, dass man die frisch gepflückten Blüthen in Säcken aus feiner Leinwand 12—48 Stunden lang in ganz reines Olivenöl, in reines Schweinefett oder in Paraffin hängt, die in einem Wasserbad auf 40—50° erwärmt werden. Die Fette ziehen die riechenden Stoffe an sich. Man wiederholt diese Manipulation mit frischen Blüthen so lange, bis die Fette mit den ätherischen Oelen gesättigt sind. Um dann dem Fette das ätherische Oel zu entziehen, bringt man es mit starkem fuselfreiem Alkohol mehrere Wochen lang in Berührung, der das ätherische Oel auflöst. Gewöhnlich verwendet man diese Lösungen unter dem Namen Extrakte oder Extraits unmittelbar in der Parfümerie oder zur Liqueurfabrikation.

Einige wenige ätherische Oele werden durch Auspressen der betreffenden Pflanzentheile erhalten; so das Oel aus den Schalen der Citronen, Pomeranzen und Apfelsinen.

Allgemeine Charakteristik der ätherischen Oele.

Die ätherischen Oele besitzen bei entsprechender Verdünnung den eigenthümlichen, specifischen durchdringenden Geruch jener Pflanzentheile, von welchen sie stammen. Eingeathmet wirken sie erregend (belebend) auf das ganze Nervensystem.[1]) Sie schmecken meist scharf gewürzhaft, die Mehrzahl derselben ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, von ölartiger Cosistenz und farblos oder blassgelblich gefärbt, nur wenige sind fest, die man Campher nennt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur sind sie leicht flüchtig und bringen auf Papier einen durchscheinenden Fettflecken hervor, der mit der Zeit wieder verschwindet, indem die ätherischen Oele verdunsten (Unterschied von fetten Oelen). Ihr Siedepunkt liegt meistentheils weit über dem des Wassers, doch lassen sie sich mit den Wasserdämpfen leicht verflüchtigen und sind ohne Zersetzung destillirbar. Die Mehrzahl derselben ist leichter als Wasser und schwimmt auf demselben, einige sind aber auch schwerer und sinken darin unter (Zimmt-, Nelken-, Bittermandelöl). Alle ätherischen Oele zeichnen sich durch bedeutendes Lichtbrechungsvermögen aus, lassen sich leicht entzünden und verbrennen mit heller und stark russender Flamme.

Dem Lichte und der Luft ausgesetzt, nehmen sie leicht Sauerstoff auf, verwandeln denselben durch Einwirkung des Sonnenlichtes in Ozon, das energisch bleichend auf organische Farbstoffe einwirkt. Die Kork-

---

[1]) Stark riechende Blumen verursachen in geschlossenen Räumen bekanntlich Kopfschmerzen, dagegen ist der Blumenduft in der Verdünnung, wie er sich uns in der Natur in Wäldern, Gärten und Wiesen darbietet, von wohlthätigem Einflusse auf das Befinden der Menschen.

stöpsel jener Flaschen, welche ätherische Oele enthalten, werden durch das sich bildende Ozon mit der Zeit vollständig gebleicht. Durch diese Eigenschaft des Duftes vieler Blumen und Blüthen, den Sauerstoff der Luft in Ozon zu verwandeln, tragen riechende Blumen zur Verbesserung der freien atmosphärischen Luft viel bei.[1])

Durch Einwirkung von Luft werden die ätherischen Oele immer dunkler und dickflüssiger und gehen durch Oxydation allmählich in feste Harze über (verharzen), wodurch sie ihren Wohlgeruch gänzlich verlieren. Sie müssen deshalb vor Licht und Luft geschützt aufbewahrt werden.

In Wasser sind die ätherischen Oele nur in sehr geringer Menge löslich, ertheilen aber demselben ihren Geruch und Geschmack; in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und fetten Oelen sind sie leicht löslich. Aus der Lösung in Weingeist werden sie durch Zusatz von Wasser wieder abgeschieden. In concentrirtem wasserfreiem Glycerin sind sie unlöslich.

Bestandtheile der ätherischen Oele.

Sobald man von den physikalischen Eigenschaften absieht und nur die chemische Zusammensetzung der ätherischen Oele berücksichtigt, bilden dieselben keine selbstständige Gruppe mehr, denn man findet als Bestandtheile derselben Verbindungen, welche ihrer chemischen Constitution nach sehr weit von einander abstehen und verschiedenen chemischen Familien angehören. So haben wir bereits als wesentliche und Hauptbestandtheile des Bittermandelöls, des Römisch-Kümmelöls, des Zimmt- und Cassiaöls, des Spiräaöles aromatische Aldehyde kennen gelernt; andere ätherische Oele gehören in die Klasse der Phenole (Nelkenöl, Thymianöl, Anisöl, Fenchelöl), wieder andere zur Gruppe der zusammengesetzten Aether oder Ester (Wintergrünöl oder Gaultheriaöl), endlich gibt es auch solche, die zu den Sulfüren oder ähnlichen Verbindungen gerechnet werden müssen (Knoblauchöl, Senföl). Von vielen ätherischen Oelen ist die chemische Constitution noch unbekannt.

Die meisten ätherischen Oele sind keine einfachen chemischen Verbindungen, sondern Gemenge von flüssigen Kohlenwasserstoffen (als deren Repräsentant das Terpentinöl gelten kann) mit sauerstoffhaltigen Substanzen.

Kühlt man die ätherischen Oele stark ab, wie es durch die Winterkälte geschieht, so scheidet sich aus manchen, z. B. aus Rosenöl, Anisöl,

[1]) Die Bewohner solcher Orte, welche durch animalische Ausdünstungen inficirt sind, thun gut, ihre Wohnstätten soviel als thunlich mit wohlriechenden Gewächsen zu umgeben.

eine feste Substanz aus, die man Stearopten nennt; der auch bei grosser Kälte flüssig bleibende Gemengtheil heisst Elaeopten.

Zuweilen haben die Stearoptene dieselbe Zusammensetzung wie die Elaeoptene, in der Regel aber sind sie verschieden.

Künstliche Bereitung der ätherischen Oele. Seitdem durch die rastlosen Forschungen auf dem Gebiete der organischen Chemie die chemische Constitution vieler ätherischer Oele genau bekannt ist, kann man auch mehrere derselben ohne Sonne und Blumenbeet künstlich fabrikmässig darstellen, wie z. B. das Gaultheriaöl aus Salicylsäure und Methylalkohol, das Bittermandelöl durch Destillation eines Gemisches von benzoësaurem und ameisensaurem Kalk, das Spiräaöl durch Oxydation von Salicin; auch Zimmtöl, Senföl, Knoblauchöl lassen sich künstlich bereiten. Angesichts dieser Ergebnisse ist Hoffnung vorhanden, dass in nicht zu ferner Zukunft selbst Rosenöl, Citronenöl, Nelkenöl u. a. künstlich dargestellt werden können.

Bildungsweise der ätherischen Oele in den Pflanzen. Obgleich wir im Stande sind, manche ätherische Oele auf künstlichem Wege hervorzubringen, so ist uns doch die Entstehungsweise derselben in der Pflanzenzelle noch gänzlich unbekannt.

Wir wissen nur, dass das Licht bei der Bildung der ätherischen Oele und bei der Erzeugung des Aromas der Kräuter und Früchte eine sehr wichtige Rolle spielt. Das intensivere Sonnenlicht in höheren Gebirgslagen befördert die Bildung ätherischer Oele in Blumen und Kräutern; Alpenheu, namentlich von Südabhängen, ist deshalb aromatischer als Thalwiesenheu. Prof. Kerner in Innsbruck hat schon öfter beobachtet, dass aromatische Kräuter aus höheren Regionen in Niederungen verpflanzt viel an Aroma einbüssten (vergl. S. 459).

Sachsse nimmt an, dass die ätherischen Oele aus Stärke oder anderen Kohlenhydraten durch Metamorphose gebildet werden.

Es sollen nach seiner Vorstellung die Kohlenhydrate innerhalb des Protoplasmas sich in Aldehyde oder Acetone umwandeln können, aus welchen durch Condensation unter Wasserabgabe dann Produkte entstehen, welche in Wechselwirkung mit den Aldehyden treten und auf diese Weise Kohlenwasserstoffe und ätherische Oele erzeugen.

Manche ätherische Oele, die selbst Aldehyde sind, können durch Condensation mehrerer Aldehydmolecüle entstanden gedacht werden, so das Cuminaldehyd in dem römischen Kamillenöl aus Acetaldehyd: $5\,(C_2H_4O) - H_2O = C_{10}H_{12}O$. Durch Condensation eines aus den Kohlenhydraten entstehenden Acetons können

ferner eine sehr grosse Anzahl von Verbindungen entstehen, die zur Gruppe der aromatischen Substanzen gehören und mit den ätherischen Oelen nahe verwandt sind.[1])

Nach Pringsheim's neuesten Beobachtungen entsteht in den Blättern innerhalb der Grundsubstanz eines jeden Chlorophyllkerns unmittelbar aus Kohlensäure und Wasser ein flüssiger Kohlenwasserstoff oder eine sehr sauerstoffarme organische Verbindung, welche in die Classe der ätherischen Oele gehört. Pringsheim hält, wie früher erwähnt, diese ölartige Substanz (Hypochlorin), welche in Alkohol, Aether, Benzol löslich, in Wasser unlöslich ist, für das erste Assimilationsprodukt der grünen Pflanzen, aus welchem durch Oxydation die Stärkekörner im Chlorophyll hervorgehen sollen.[2])

Eine besondere physiologische Bedeutung scheinen die ätherischen Oele für das Pflanzenleben nicht mehr zu haben, man kann sie wie die Gummiarten und Harze als Secrete des pflanzlichen Stoffwechsels betrachten, d. h. als Stoffe, die an den Lebensvorgängen der Pflanzen keinen weiteren Antheil mehr nehmen; einzelne derselben scheinen in den Pflanzen durch Oxydation in Harze überzugehen (vergl. Harze).

Viele finden sich in eigenen Behältern, den Oelgängen eingeschlossen oder wie der Campher zwischen den Gefässbündeln des Holzes abgelagert; in manchen Pflanzen lassen sie sich mikroskopisch fast in jeder Zelle nachweisen.

Eintheilung der ätherischen Oele.

Alle ätherischen Oele sind reich an Kohlenstoff und Wasserstoff und entweder ganz sauerstofffrei oder doch sehr sauerstoffarm; einzelne enthalten noch Schwefel und sogar auch Stickstoff.

Nach ihrer elementaren Zusammensetzung lassen sich die ätherischen Oele eintheilen in:

1. sauerstofffreie, die nur aus Kohlenwasserstoff bestehen,
2. sauerstoffhaltige und
3. schwefelhaltige ätherische Oele.

Die Zahl der bis jetzt bekannten ätherischen Oele ist so gross, dass wir nur die wichtigsten im Handel vorkommenden kurz besprechen wollen.

I. Sauerstofffreie, nur aus flüssigen Kohlenwasserstoffen bestehende ätherische Oele.

Es gibt einige ätherische Oele oder Blumengerüche, die nur aus flüssigen Kohlenwasserstoffen von der Formel $C_{10}H_{16}$ bestehen und 88.23 % Kohlenstoff und 11.77 % Wasserstoff enthalten. Diese isomeren und polymeren Kohlenwasserstoffe hat man als Terpene bezeichnet.

[1]) R. Sachsse, Chemie und Physiol. der Farbstoffe etc., S. 120.

[2]) Berliner Monatsberichte, 1879, S. 532.

Der Hauptrepräsentant der sauerstofffreien ätherischen Oele ist das

Terpentinöl, $C_{10}H_{16}$,

das schon den Griechen und Römern bekannt war. Es ist in reichlicher Menge in allen Theilen unserer Nadelhölzer, in der Rinde, im Holze, in den Nadeln und Früchten enthalten und ertheilt den Coniferen den bekannten eigenthümlichen aromatischen Geruch.

Jene dicke, zähflüssige, harzartige Masse, welche aus der Rinde der Kiefern, Fichten, Tannen, Lärchen und anderer Coniferen an wunden Stellen oder nach absichtlichen Verletzungen von selbst ausfliesst, unter dem Namen Terpentin bekannt, ist eine Lösung von Harz (Colophonium) in Terpentinöl.

Um das Terpentinöl zu gewinnen, wird Terpentin (oder das am Stamme erhärtete Fichtenharz) mit Wasser der Destillation unterworfen, wobei das Oel mit den Wasserdämpfen in die Vorlage übergeht, während das nichtflüchige Harz im Destillationsapparat zurückbleibt. Frischer Terpentin liefert ungefähr 25 % Oel. Viel Terpentinöl wird in Niederösterreich aus dem Terpentin der Schwarzföhre gewonnen.

In der Schweiz, in einzelnen Theilen des Thüringer Waldes (die zum Fürstenthum Schwarzburg-Rudolstadt gehören) wird Terpentinöl durch Destillation der Weisstannenzapfen mit Wasser dargestellt. Aus 130—140 l Zapfen erhält man 0.75—0.87 kg reines Oel. Auch die beim Fällen der Nadelbäume sich ergebenden kleinen Zweige, die Nadeln und das Wurzelholz liefern durch Destillation mit Wasser Terpentinöl.

Je nach der Holzart, aus welcher Terpentinöl gewonnen wird, zeigt es manche Verschiedenheit im physikalischen Verhalten. Die im Handel vorkommenden Terpentinöle unterscheiden sich durch Geruch, spec. Gewicht, Siedepunkt und durch ihr optisches Verhalten von einander. Das spec. Gewicht schwankt zwischen 0.856 und 0.864, der Siedepunkt zwischen 152 und 172° C.; die meisten Terpentinöle lenken die Ebene des polarisirten Lichtes nach links, andere nach rechts ab.

Man unterscheidet im Handel folgende Sorten:

1. Das österreichische Terpentinöl, aus dem Terpentin der Schwarzkiefer, Pin. austriaca, namentlich in Niederösterreich dargestellt, besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch, ist farblos oder schwach gelblich gefärbt, vollkommen klar, hat 0.864 spec. Gewicht, siedet bei 155—157° und lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach links.
2. Deutsches Terpentinöl, vorzugsweise aus dem Terpentin von Abies excelsa gewonnen, seltener aus dem Terpentin von Abies pecti-

nata oder Pin. sylvestris abgeschieden, gleicht dem vorigen; spec. Gewicht 0.86—0.87.

3. Französisches Terpentinöl, aus dem Terpentin von Pin. maritima (Seekiefer), wird hauptsächlich in der Umgebung von Bordeaux gewonnen. Es riecht eigenthümlich, hat 0.86 spec. Gewicht und lenkt das polarisirte Licht nach links ab.
4. Venetianisches Terpentinöl, aus Terpentin von Pin. Larix, gleicht dem französischen, riecht aber angenehmer und ist ebenfalls links drehend. Es kommt zumeist vom südlichen Tyrol und vom Thale St. Martin in Piemont.
5. Englisches Terpentinöl, wird aus dem amerikanischen Terpentin von Pin. australis, Pin. Strobus (Weymouthskiefer) in England dargestellt. Es riecht unangenehm, hat 0.86 spec. Gewicht und lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab.

Seltener kommen im Handel folgende Sorten vor:

6. Latschen- oder Krummholzöl, wird aus jungen Spitzen und aus Zapfen der Krummföhre (Pin. pumilio) durch Destillation mit Wasser gewonnen; es besitzt einen eigenthümlichen, an Wachholder erinnernden Geruch, hat 0.86 spec. Gewicht, siedet bei 170° und ist linksdrehend.
7. Fichtennadelöl (Waldwollöl), durch Destillation der Nadeln von Pin. sylvestris oder Abies excelsa mit Wasser gewonnen, ist ein Nebenprodukt der Waldwolle-Fabriken, hat einen feinen aromatischen Geruch und ist rechtsdrehend.
8. Tannenzapfenöl oder Templinöl, wird namentlich im Kanton Bern, in Emmenthal und Aargau in der Schweiz, dann in manchen Gegenden Tyrols durch Destillation der Nadeln, Zweige und Zapfen der Weisstanne erzeugt; es riecht citronenartig, hat ein spec. Gewicht von 0.86—0.88 und ist linksdrehend.
9. Das beim Theerschwelen gewonnene unreine Terpentinöl heisst Kienöl.

Allgemeine Eigenschaften der Terpentinöle. Sämmtliche Terpentinöle sind Gemenge verschiedener isomerer Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{10}H_{16}$. Im reinen Zustande sind sie dünnflüssig, farblos, von eigenthümlichem, unangenehmem, aromatischem Geruche und brennendem Geschmacke. Sie sind leichter als Wasser (spec. Gewicht 0.86), in demselben fast unlöslich,[1]) leicht löslich in Alkohol, Aether und fetten Oelen. Es sind leicht entzündliche Körper, die mit heller Flamme unter starker Abscheidung von Russ verbrennen. Der Luft ausgesetzt, nehmen sie

[1]) Lässt man 1 Tropfen Terpentinöl auf Wasser fallen, so verbreitet sich dasselbe augenblicklich in einer ausserordentlich dünnen Schicht über die Wasserfläche, die in noch prächtigeren Farben spielt, als die Seifenblasen, wenn unter freiem Himmel volles Tageslicht auf sie einwirken kann.

Sauerstoff auf, werden allmählich dickflüssig und verharzen mit der Zeit. Der absorbirte Sauerstoff wird dabei zum Theil in Ozon umgewandelt. Längere Zeit der Luft und dem Lichte ausgesetztes altes Terpentinöl besitzt durch seinen Ozon- oder Wasserstoffsuperoxydgehalt ein so kräftiges Bleichungsvermögen, dass es in kurzer Zeit die Korke bleicht, die zum Verschluss von Terpentinölflaschen dienen, ja sogar den haltbarsten aller organischen Farbstoffe, Indigo, in Lösung zu zerstören vermag. Altes Terpentinöl kann daher zum Bleichen von Elfenbein, Knochen etc. benutzt werden.[1])

Von Salpetersäure wird Terpentinöl heftig angegriffen; wird letzteres in rauchende Salpetersäure gegossen, so findet in Folge rascher Oxydation augenblickliche Entzündung statt. Ebenso wirkt Chlorgas unter Entzündung und Abscheidung von Russ zersetzend auf Terpentinöl ein.

Terpentinöl ist ein gutes Lösungsmittel für Schwefel, Phosphor, Harze, Fette und findet unter allen ätherischen Oelen die ausgedehnteste technische Anwendung. Man benutzt es zur Bereitung der Harzfirnisse (Lösungen verschiedener Harze in Terpentinöl), als Verdünnungsmittel von Oelfarben, zum Ausmachen von Fettflecken etc. Ueber Kalk gereinigt und mit dem 4fachen Volumen Weingeist gemischt, wird es als Camphin zum Brennen in Lampen verwendet.

Wenn man etwas Terpentinöl auf einen wollenen Fleck träufelt und damit Lederzeug, Schuhwerk, Pferdegeschirr etc. einreibt, so wird das Leder beim Aufbewahren weder hart noch schimmelig. Es wirkt nicht nur günstig auf die Conservirung des Leders, sondern hält zugleich die Mäuse und Ratten ab, welche dasselbe öfters benagen. Legt man an Orten, wo Ratten besonders lästig sind,

[1]) Schon im Jahre 1858 hat Schönbein, der Entdecker des Ozons, nachgewiesen, dass altes, lange Zeit mit atmosphärischer Luft in Berührung gewesenes Terpentinöl Antozon enthält, das mit Wasser zusammengebracht Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2) bildet. Nach Böttger's Untersuchungen enthält altes Terpentinöl in der That nicht Ozon, sondern Spuren von Wasserstoffsuperoxyd. Setzt man zu gewöhnlichem Terpentinöl unter stetem Umrühren mit einem Glasstabe tropfenweise eine wässerige Lösung von übermangansaurem Kali, so ist dasselbe in kurzer Zeit so mit Wasserstoffsuperoxyd beladen, dass letzteres leicht nachgewiesen werden kann. Auch durch Schütteln von altem Terpentinöl mit Wasser bildet sich Wasserstoffsuperoxyd. Dieses Terpentinölwasser besitzt starke conservirende, desinficirende und antiseptische (fäulnisshemmende) und bleichende Eigenschaften. Zu seiner Bereitung nehme man altes Terpentinöl und lasse es mit der 10--15fachen Menge Wasser mehrere Wochen unter häufigem Umschütteln oder Umrühren an einem nicht zu kalten Orte stehen. Bevor die untere wässerige Lösung in Gebrauch genommen wird, überzeuge man sich, ob genügend Wasserstoffsuperoxyd darin ist. Zum Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds wird das filtrirte klare Wasser mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit Aether überschichtet und mit einem Tropfen einer wässerigen Lösung von doppelt chromsaurem Kali versetzt und umgeschüttelt; ist Wasserstoffsuperoxyd zugegen, so färbt sich der Aether mehr oder weniger dunkelblau.

Die günstige Wirkung, welche die Nähe von Coniferen- und Eucalyptuswaldungen auf die Gesundheitsverhältnisse der Menschen ausübt, führt Kingzett darauf zurück, dass durch die fortwährende Oxydation des in jenen Bäumen vorhandenen ätherischen Oeles in der Luft Wasserstoffsuperoxyd entsteht, das desinficirend und antiseptisch wirkt.

in die Löcher und Schlupfwinkel derselben, Lappen, welche mit recht übelriechendem Kienöl getränkt sind, so können sie leicht vertrieben werden.

Auch in der Thierheilkunde und Medicin findet Terpentinöl Anwendung.

An das Terpentinöl reihen sich folgende ätherische Oele an, welche aus einem Gemenge von Kohlenwasserstoffen (Terpenen) mit wenig sauerstoffhaltigen Verbindungen bestehen:

Citronenöl, das als Hauptbestandtheil Citren ($C_{10}H_{16}$) enthält, aber noch mit einem sauerstoffhaltigen Oele gemengt ist. Dieses Oel wird vorzüglich in Italien aus den Citronenschalen durch Auspressen, seltener durch Destillation mit Wasser gewonnen.[1]) Es ist dünnflüssig, gelblich und von angenehmem Citronengeruch.

Dem Citren sehr ähnliche Kohlenwasserstoffe sind in den aus den Fruchtschalen anderer Citrusarten ausgepressten ätherischen Oelen enthalten, im Bergamottöl (aus den Schalen der Bergamottcitrone, Citrus Bergamia), im Pomeranzenschalenöl, Apfelsinenöl u. a.

Wachholderöl, durch Destillation der grünen Wachholderbeeren mit Wasser gewonnen, ist farblos oder gelblich und von starkem terpentinähnlichem Geruch. Wird in der Medicin als harntreibendes Mittel benutzt; Wachholderbranntwein ist eine Lösung des Oels in Branntwein.

Auch die Birkenblätter (Betula alba) enthalten ein ätherisches Oel (Birkenöl), das man durch Destillation mit Wasser erhalten kann. Es ist farblos und dünnflüssig, von angenehmem, gewürzhaftem Geruch, ähnlich jungen Birkenblättern.

Ferner sind zu nennen:

Orangeblüthenöl oder Neroliöl, aus den Blüthen des Orangenbaumes in Frankreich gewonnen, riecht sehr angenehm und wird zu den feinsten Parfümerien benutzt. An der Luft verändert es sich sehr schnell und verliert viel von seinem feinen Geruche.

Rosmarinöl, im südlichen Europa aus dem Rosmarin durch Destillation mit Wasser erhalten, ist farblos und dünnflüssig, von eigenthümlich durchdringendem Geruch. Wird mit anderen ätherischen Oelen zur Bereitung des Kölnerwassers (Eeau de Cologne) benutzt.

Lavendelöl, im südlichen Frankreich und in England aus den Lavendelblüthen und aus dem Kraute dargestellt, ist blassgelb und von angenehmem Lavendelgeruch. Eine geringere Sorte von Lavendelöl ist im Handel als Spiköl bekannt.

Hopfenöl, ertheilt dem Hopfen den bekannten angenehmen aromatischen Geruch, hat auch einen gewissen Antheil am Wohlgeschmack der

---

[1]) Die Citronenschalen sind so reich an ätherischem Oel, dass beim Zusammendrücken der Schale das Oel aus den platzenden Oeldrüsen hervorspritzt und in der Nähe einer Flamme kleine Feuerstrahlen bildet.

Biere und kann aus Hopfen durch Destillation mit Wasser erhalten werden. 100 Pfd. Hopfen geben unmittelbar nach der Ernte 0.6—0.7 Pfd. Oel. Mit dem Alter verharzt sich das Oel und geht durch Oxydation in Baldriansäure über. Dadurch erklärt sich der charakteristische käseartige Geruch des alten Hopfens, der auch durch Schwefeln nicht weggenommen wird.

Rosenöl wird vorzugsweise in Indien, Persien, in der Türkei, in Südfrankreich aus den Blättern verschiedener Rosenarten durch Destillation mit Wasser abgeschieden.[1]) Es ist sehr theuer, da man nur sehr wenig aus einer grossen Quantität der Blätter erhält: 50 kg (1 Ctr.) frische Rosenblätter geben höchstens 8 g Rosenöl. Es ist von hellgelber bis grünlicher Farbe und besitzt in sehr verdünntem Zustande den feinen lieblichen Rosengeruch. Schüttelt man einen Tropfen des Oeles mit 45 g warmen Wassers und sprengt dies in einem Zimmer von mässiger Wärme aus, so füllt sich das Zimmer in wenigen Minuten mit einem Rosendufte.

Es besteht aus einem festen Kohlenwasserstoff ($C_{16}H_{34}$), der sich in der Kälte als krystallinische Masse ausscheidet (Stearopten) und aus einem flüssigen sauerstoffhaltigen Stoff, dem Elaeopten, der dem Oele den Geruch ertheilt.

Seines hohen Preises wegen wird kein Oel häufiger verfälscht als Rosenöl, was meistens gleich im Oriente selbst geschieht. Man verwendet dazu billigere Oele, welche einen dem Rosenöl ähnlichen Geruch besitzen, wie Geraniumöl, Rosenholzöl, Pelargoniumöl. Eine Verfälschung mit fettem Oel entdeckt man leicht durch den Fettfleck, den ein solches Oel auf Papier dauernd zurücklässt.

Geraniumöl, wird durch Destillation aus den Blättern des Rosenblatt-Geraniums (Geranium odoratissimum) gewonnen, welcher in grossen Mengen im südlichen Frankreich, in der Türkei und in Indien angepflanzt wird. Es ist von grünlicher oder bräunlicher Farbe, besitzt einen sehr angenehmen, rosenähnlichen Geruch und wird für Parfümeriezwecke sehr häufig benutzt.

II. Sauerstoffhaltige flüchtige Oele.

a. Bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Oele.

Diese Oele bestehen meist aus einem Gemenge eines sauerstofffreien und sauerstoffhaltigen Oeles. Eine Trennung beider kann man dadurch

---

[1]) Die duftigsten und ölreichsten Rosen werden in der Türkei am Südabhange des Balkan gesammelt, wo fast die ganze Provinz von Rosenplantagen besetzt ist, welche weit im Umkreise die Luft mit Rosenduft erfüllen. Eine Varietät der Rosa centifolia: die Rosa damascena oder sempervirens, wird in Reihen gepflanzt und gepflegt nach Art des Weinstocks. Der Erntemonat ist der Juni. Ein grosser Theil des berühmten orientalischen Rosenöls kommt von dort zu uns.

bewerkstelligen, dass man das Oel über Kali destillirt, wodurch das sauerstoffhaltige Oel in eine Säure übergeht, die von Kali zurückgehalten wird, während das sauerstofffreie Oel unverändert überdestillirt.

Kamillenöl, in den Blüthen der Kamille (Matricaria Chamomilla) enthalten, ist dunkelblau, dickflüssig, von starkem Kamillengeruch und bitter schmeckend. Es ist ein Gemenge verschiedener sauerstoffhaltiger Oele und wird durch Einfluss von Licht und Luft grünlich oder braun.

Anis-, Fenchel- und **Corianderöl**, durch Destillation des Anis-, Fenchel- und Coriandersamens mit Wasser dargestellt, sind frisch bereitet farblos, besitzen den aromatischen Geruch und Geschmack der betreffenden Samen und werden vorzugsweise zur Liqueurfabrikation verwendet.

In der Kälte (bei —10°) scheidet sich aus Anis- und Fenchelöl als festes Stearopten Anethol, $C_{10}H_{12}O = C_6H_4.O.CH_3.C_3H_5$,[1]) in Form farbloser, glänzender Blättchen aus, die beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure durch Oxydation in Anisaldehyd ($C_{10}H_8O_2$) und Anissäure ($C_{10}H_8O_3$) übergehen.

Kümmelöl, aus den Kümmel-Samen (Carum Carvi); besonders geschätzt ist das Römisch-Kümmelöl, aus den Samen von römischem Kümmel (Cuminum Cyminum), das in bedeutenden Mengen zur Bereitung von Kümmel-Liqueur verwendet wird. Es besteht aus einem Gemenge von Cymol (einem aromatischen Kohlenwasserstoff) und Cuminaldehyd (S. 378 und 392).

Nelkenöl, aus den Gewürznelken abgeschieden, ist ein Gemenge von Eugenol (S. 386) und einem Kohlenwasserstoff (Terpen) von der Formel $C_{16}H_{14}$. Es ist gelblich gefärbt, von starkem Nelkengeruch, und wird zum Parfümiren von Pomaden, Haarölen, Seifen etc. verwendet.

Pfeffermünzöl, aus dem Kraute der Pfeffermünze (Mentha piperita) gewonnen, die in England und Nordamerika cultivirt wird. Es ist wasserhell, besitzt den charakteristischen Geruch und Geschmack der Pfeffermünze und wird zur Bereitung von Mundwässern, Pfeffermünzzeltchen, zu Liqueuren und in der Parfümerie benutzt. Bei starkem Abkühlen scheidet sich aus diesem Oel als Stearopten Menthol oder Menthencamphor ($C_{10}H_{20}O$) in farblosen Krystallen aus, der starken Pfeffermünzgeruch besitzt.

Zimmtöl wird in Ceylon aus den Abfällen der Zimmtrinde durch Destillation mit Wasser dargestellt. Es ist von goldgelber Farbe, besitzt feinen gewürzhaften Zimmtgeruch und ist schwerer als Wasser. Sein Hauptbestandtheil ist Zimmtaldehyd (S. 392), gemengt mit einem Kohlenwasserstoff.

---

[1]) Anethol gehört zur Gruppe der Phenole; es entsteht aus Anisol oder Phenolmethyläther, $C_6H_5.O.CH_3$, wenn in demselben 1 Atom H durch die Gruppe C_3H_5 vertreten wird.

Gaultheriaöl oder Wintergrünöl, wird durch Destillation der Blüthen und Blätter der nordamerikanischen Gaultheria procumbens gewonnen, kann aber auch künstlich durch Destillation von Salicylsäure mit Methylalkohol (Holzgeist) und Schwefelsäure erhalten werden. Es ist eine farblose, nach Rosen riechende Flüssigkeit, die vorherrschend aus Salicylsäure-Methyläther, $C_6H_4<^{OH}_{CO.O.CH_3}$ besteht und noch einen Kohlenwasserstoff enthält. Früher kam dieses Oel nur aus Ostindien, gegenwärtig wird es aber in Algier in bedeutender Menge gewonnen und von da nach allen europäischen Ländern ausgeführt. Man verwendet es namentlich zum Parfümiren der Toilettenseifen.

Bittermandelöl, kommt nicht fertig gebildet im Pflanzenreiche vor, sondern wird aus den durch Auspressen vom fetten Oel befreiten bitteren Mandeln durch Destillation mit Wasser dargestellt. Es ist in den bitteren Mandeln nicht enthalten, sondern bildet sich erst aus dem Amygdalin durch Einwirkung eines eiweissartigen Fermentes, des Emulsins, wenn die bitteren Mandeln zerstossen und mit Wasser befeuchtet werden.

Durch eine Art Gährung zerfällt dann das Amygdalin in Bittermandelöl, Blausäure und Traubenzucker (vergl. Glycoside), und es tritt sogleich der Bittermandelölgeruch auf. Das Gleiche geschieht, wenn bittere Mandeln zwischen den Zähnen zerkaut werden.

Das echte Bittermandelöl besteht aus dem Aldehyd der Benzoësäure, aus Benzaldehyd, $C_7H_6O = C_6H_5.COH$ (S. 391), welches gegenwärtig in grösserer Menge aus dem im leichten Steinkohlentheeröl enthaltenen Toluol (S. 377) (von F. Wilhelmi in Leipzig) künstlich dargestellt wird.[1]) Dieses künstlich bereitete Bittermandelöl ist frei von der giftigen Blausäure, wodurch es sich vortheilhaft von dem aus bittern Mandeln erhaltenen Oel unterscheidet.

Es ist eine farblose oder schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruche und brennendem Geschmacke. In Wasser ist es in geringer Menge löslich, in Alkohol und Aether löst es sich leicht auf. An der Luft nimmt Bittermandelöl sehr rasch Sauerstoff auf und verwandelt sich in Benzoësäure, die sich in Krystallen ausscheidet.

Es findet vielfache Anwendung zum Parfümiren von Seifen, Pomaden, Oelen und zur Liqueurbereitung.

Statt des echten Bittermandelöls kommt häufig Nitrobenzol unter

---

[1]) Das Toluol wird zunächst durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in Benzoësäure oder durch Behandeln mit Chlor in Benzolchlorid oder Chlorobenzol ($C_6H_5.CHCl_2$) übergeführt und aus diesen Produkten das Benzaldehyd gewonnen.

dem Namen „künstliches Bittermandelöl" in den Handel (S. 374), das zur Anfertigung der sog. Bittermandelseifen verwendet wird.

Thymianöl, wird aus dem Kraute des bei uns wild wachsenden Thymians (Thymus vulgaris) durch Destillation mit Wasser gewonnen und ziemlich häufig in Parfümerien verwendet. In den letzten Jahren hat dieses Oel grössere Bedeutung erlangt, weil man daraus Thymol darstellt (S. 385).

Grosse Aehnlichkeit mit Thymianöl hat das **Majoranöl**, aus dem Kraute der Majoranpflanze (Origanum Majorana).

Eucalyptusöl, aus den Blättern verschiedener Eucalyptus-Arten durch Destillation mit Wasser dargestellt,[1]) ist farblos, zeigt einen eigenthümlichen campherähnlichen Geruch, löst sich wenig in Wasser, leicht in absolutem Alkohol, ist ein gutes Lösungsmittel für Harze und für Lackfabrikation sehr geeignet.

Es besteht aus einem Gemenge eines Kohlenwasserstoffs ($C_{10}H_{16}$) mit einem sauerstoffhaltigen Oele. In Berührung mit Luft bildet Eucalyptusöl besonders im Sonnenlicht, sowie beim Zerstäuben des mit Wasser gemengten Oeles viel Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd, welches sich leicht nachweisen lässt. Es wirkt wie Terpentinöl und Thymol antiseptisch, wird aber von Carbolsäure, Benzoësäure und Salicylsäure weitaus übertroffen.

Es gibt noch andere, äusserst lieblich riechende ätherische Oele, die in Fabriken Frankreichs dargestellt werden, aber meist nicht in den Handel kommen, sondern gleich an Ort und Stelle zur Anfertigung der feinsten franz. Parfümerien verwendet werden. Dazu gehören:

Acacienöl, aus den Blüthen der Acacia farnesiana.
Fliederblüthenöl, aus den Blüthen von Syringa vulgaris.
Heliotropenöl, aus den Blüthen des Heliotrops unserer Gärten.
Jasminöl, aus den Blüthen des echten Jasmins, der in Südfrankreich cultivirt wird.
Nelkenöl, aus den Blüthen der Nelken (Dianthus Caryophyllus).
Narcissenöl, aus den Narcissenblüthen.
Resedaöl, aus den Blüthen der lieblich duftenden Gartenreseda (Reseda odoratissima).
Veilchenöl, aus den Märzveilchen (Viola odorata).

---

[1]) Eucalyptus globulus, ein Baum, der sich durch schnelles Wachsthum auszeichnet und in Australien sehr verbreitet ist, enthält in seinen Blättern so viel ätherisches Oel, dass er dadurch einen höchst günstigen Einfluss auf die Salubrität einer Gegend ausübt (vergl. S. 467 Anmerkung). Seit der Anpflanzung dieser Bäume in verschiedenen Theilen von Frankreich, Italien, Spanien und Algier, sollen Fieber und Malaria, die in diesen Gegenden herrschend waren, ganz verschwunden sein. Nach den Untersuchungen von Bosisto enthalten die Blätter von Eucalypt. globulus 0.71, Eucalypt. amygdalina 3.31 % äther. Oel. Das ätherische Oel von Eucal. globulus, oder Aufgüsse der Blätter mit Wasser hat man zu Inhalationen und zum innerlichen Gebrauche mit mehr oder weniger günstigem Erfolge schon gegen Diphterie verwendet.

b. Bei gewöhnlicher Temperatur feste ätherische Oele (Campherarten).

Gewöhnlicher Campher oder Japancampher, $C_{10}H_{16}O$, stammt von einem Baume, dem Camphorlorbeer (Laurus Camphora), der in China und Japan einheimisch ist. Alle Theile des Baumes, besonders aber das Holz und die Wurzelstöcke sind reich an diesem festen ätherischen Oele.

Zur Gewinnung desselben wird in Japan und China namentlich das zerkleinerte Holz der Wurzelstöcke, seltener das der Stämme und Aeste, dann die Zweige und Blätter mit Wasser der Destillation unterworfen, wozu eine eiserne Destillirblase verwendet wird, deren thönerner Helm mit Stroh ausgefüllt ist. Der Campher setzt sich im Stroh als graue körnige Masse ab. Dieser „rohe Campher" wird erst in Europa (zu London, Amsterdam, Hamburg, Paris) in Glaskolben durch Sublimation gereinigt (raffinirt) und kommt in Form flacher, etwas ausgehöhlter Kuchen in den Handel.

Gereinigter Campher bildet eine weisse, durchscheinende, zähe, krystallinisch körnige Masse von starkem, höchst durchdringendem, eigenthümlichem Geruche und brennendem, bitterlichem Geschmacke. Er verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol (Camphorspiritus), in Aether und fetten Oelen. Beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung scheidet er sich in wohlausgebildeten, stark lichtbrechenden, glänzenden Krystallen aus. Auf Wasser verdampft er noch schneller als an der Luft; wirft man ein kleines Stückchen mit reiner Oberfläche auf Wasser, so schwimmt er und rotirt auf demselben herum; sobald aber das Wasser nur die geringste Spur von Fett enthält, hört die Rotation auf.[1]) Er lässt sich leicht entzünden und verbrennt mit heller russender Flamme; schmilzt erst bei 175° C. und siedet bei 205° C. Durch Behandeln mit Salpetersäure verwandelt er sich in Camphorsäure, $C_{10}H_{16}O_4$.

Reinen Campher benutzt man vielfach als Heilmittel, auch zur Abhaltung von Motten, Milben u. dergl. aus Pelzwerk und Kleidern.[2])

Etwas verschieden vom gewöhnlichen Campher (Japancampher) ist der Borneo-Campher, $C_{10}H_{18}O$, der sich im Stammholze eines auf Sumatra und Borneo vorkommenden Baumes (Druobalanops Camphora) krystallinisch ab-

---

[1]) Diese Reaktion ist so empfindlich, dass mit Hilfe derselben die geringsten Spuren von Fett entdeckt werden können. Die Berührung der Wasseroberfläche mit einer Nadel, welche man über das Kopfhaar gestrichen hat, reicht schon aus, um die rotirenden Bewegungen des Camphers zum Stillstand zu bringen.

[2]) Schneidet man die Stengel welker Blumen und Pflanzen unten etwas ab und stellt sie dann in ein Gefäss mit Wasser, in welches einige Tropfen Campher-Spiritus gegossen wurden, so werden sie in kurzer Zeit wieder frisch und straff.

gelagert findet, sich aber auch aus gewöhnlichem Camphor durch Behandeln mit alkoholischer Kalilösung künstlich darstellen lässt.

Er ist spröder, wohlriechender und weniger flüchtig als der gewöhnliche Camphor, schmilzt bei 198°, siedet bei 212° C. und geht durch Behandlung mit Salpetersäure unter Verlust von 2 H in gewöhnlichen Camphor über:

$$\underset{\text{Borneocamphor}}{C_{10}H_{18}O} + O = \underset{\text{Camphor.}}{C_{10}H_{16}O} + H_2O$$

Im europäischen Handel kommt diese Camphorart nicht vor.

Dem Camphor sehr ähnlich ist das

Cumarin (das Anhydrid der Cumarsäure), $C_9H_6O_2$, ein lieblich riechender Körper, der einen Bestandtheil des Waldmeisters (Asperula odorata), des wohlriechenden Wiesengrases (Ruchgrases, Anthoxanthum odoratum), des Steinklees (Melilotus officinalis), der Tonkabohnen (der aromatischen Samen von Dipterix odorata) und vieler anderer Pflanzen bildet.

Man stellt Cumarin am besten aus Tonkabohnen, die häufig zum Parfümiren des Schnupftabaks gebraucht werden, durch Auskochen mit starkem Weingeist dar. 100 g Tonkabohnen geben 1.4 g Cumarin.

Künstlich kann man es aus Salicylaldehyd durch Erhitzen der Natriumverbindung mit Essigsäureanhydrid darstellen.

Es krystallisirt in farblosen Blättchen oder Prismen, ist in kochendem Wasser leicht löslich, zeichnet sich durch äusserst lieblichen aromatischen Geruch aus, der besonders beim Reiben zwischen den Fingern hervortritt.

Fast auf jeder Wiese wächst in grosser Menge Ruchgras, das getrocknet starken Camaringeruch verbreitet und von dem auch der angenehme Geruch des Heu's herrührt. Vermuthlich ist Cumarin auch die Ursache des eigenthümlichen Geruchs des Weichselholzes (Prunus Mahaleb). [1]) Ebenso verdankt der Mai-Wein, den man durch Digeriren von blühendem Waldmeister mit Wein darstellt, dem Cumarin seinen angenehmen Geschmack und Geruch. Ein winziger Krystall von reinem Cumarin reicht hin, um eine ganze Bowle zu parfümiren. Man verwendet deshalb Cumarin zur Darstellung von Maiweinessenzen.

Iriscampher (Irisöl), ertheilt der florentinischen Veilchenwurzel (von Iris florentina) den lieblichen Veilchengeruch und wird daraus durch Destillation mit Wasser gewonnen. In Italien, überhaupt im südlichen Europa wird diese Schwert-

---

[1]) Das specifische Aroma des türkischen Rauchtabakes wird weder durch die Bodenbeschaffenheit und das Klima, noch durch eine Sauce bedingt, sondern einzig und allein dadurch erzielt, dass man die geernteten Blätter, mit Flusswasser durchfeuchtet, schichtenweise übereinander legt, zwischen jede Lage etwas Steinklee einstreut, und die Haufen einige Zeit fermentiren lässt. Das Cumarin-Aroma des Steinklee's theilt sich den Blättern mit und ertheilt dem Tabakrauch den charakteristischen Duft.

lilien-Art häufig angebaut. Da die Ausbeute eine sehr geringe ist, so wird das Irisöl stets einen hohen Preis behaupten.[1])

Es bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine starre, erbsengelbe, auf Wasser schwimmende Substanz, welche bei 40° schmilzt, bei ca. 28° C. wieder zu erstarren beginnt und in Weingeist sich leicht auflöst.

Wegen seines ungemein starken Veilchengeruches wird es als ein höchst werthvolles Parfüm geschätzt. 0.1 g des Irisöles in 300—400 g verdünntem Weingeist gelöst, gibt ein Extrait de violette, von welchem wenige Tropfen in ein Taschentuch gegeben nach Verlauf einer Stunde den lieblichen Veilchengeruch entwickeln, welcher mehrere Tage anhält.

Man betrachtet Iriscampher als das Oxyd des Stearoptens des Rosenöls.

Menthencamphor (Menthylalkohol), $C_{10}H_{20}O$, erhält man durch Destillation des Pfeffermünzöls, aus welchem er sich auch in der Kälte abscheidet.

Er bildet farblose Krystalle von starkem aromatischem Geruch und brennendem Geschmack, ist in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen leicht löslich und schmilzt schon bei 36°. Mit Säuren verbindet er sich unter Austritt von Wasser zu zusammengesetzten Aethern, verhält sich also chemisch wie die Alkohole.

III. Schwefelhaltige ätherische Oele.

Alle schwefelhaltigen ätherischen Oele zeichnen sich durch scharfen Geruch aus, reizen zu Thränen, röthen die Haut oder wirken sogar blasenziehend. Sie finden sich vorzugsweise in den Küchenzwiebeln (Allium cepa), im Knoblauch (Allium sativum), dann in vielen zur Familie der Cruciferen gehörigen Pflanzen, wie im Löffelkraut (Cochlearia offic.), Meerrettig (Armoracia rusticana), Senf (Sinapis nigra und alba), Rettig (Raph. sativus) etc. und bedingen den scharfen Geruch und Geschmack derselben.

Die meisten, vielleicht alle schwefelhaltigen ätherischen Oele enthalten das Radical Allyl (C_3H_5).

Nach ihrer Zusammensetzung kann man sie in stickstofffreie und stickstoffhaltige eintheilen.

Zur ersteren Gruppe gehört das

Knoblauchöl, $C_6H_{10}S$, welches aus zerschnittenen Knoblauchzwiebeln durch Destillation mit Wasser erhalten wird.

Es besteht aus Schwefelallyl, $(C_3H_5)_2S$ (S. 135), gemischt mit etwas Allyloxyd, und bildet eine farblose oder schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von durchdringendem Geruch nach Knoblauch, ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether aber leicht löslich.

Man kann diese Verbindung leicht künstlich durch Erwärmen von Jodallyl mit Schwefelkalium in alkoholischer Lösung darstellen.

---

[1]) Mit der Darstellung des Irisöles beschäftigt sich die Firma Schimmel & Co. in Leipzig.

Dieser Gruppe von ätherischen Oelen scheint auch das Oel der Zwiebeln, der Brunnenkresse u. a. anzugehören.

Stickstoffhaltig ist das ätherische **Senföl**, C_4H_5NS, welches durch Destillation der zerstossenen, durch Pressen von fettem Oel befreiten schwarzen Senfsamen mit Wasser erhalten wird. Es ist in den Samen des schwarzen Senfs nicht schon fertig gebildet enthalten, sondern entsteht erst beim Befeuchten der zerquetschten Samen mit Wasser in Folge der Zersetzung der in den Samen enthaltenen Myronsäure unter dem Einflusse eines gleichzeitig vorhandenen eiweissartigen Fermentes: des Myrosins (vergl. Glycoside). So erklärt es sich, warum erst bei längerem Stehen des zerstossenen, geruchlosen Senfes mit Wasser der scharfe, Augen angreifende Geruch nach Senföl auftritt.

Der Hauptbestandtheil desselben ist Schwefelcyanallyl (Allylrhodanür), $C_3H_5 + CNS$, (S. 135). Man kann Senföl künstlich durch Destillation von Jodallyl mit Schwefelcyankalium darstellen, wobei sich Jodkalium und Schwefelcyanallyl (Senföl) bildet.

Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit von äusserst scharfem Geruch und brennendem Geschmack, reizt die Augen zu Thränen, zieht auf der Haut Blasen, ist in Alkohol und Aether leicht löslich, sinkt in Wasser unter und löst sich darin kaum auf.

Wird Senföl mit Schwefelkalium destillirt, so bildet sich Schwefelallyl (Knoblauchöl) und Schwefelcyankalium. Auf diese Weise kann man Senföl leicht in Knoblauchöl überführen.

Aetherisches Senföl benutzt man in der Medicin als blasenziehendes und hautröthendes Mittel; zu letzterem Zwecke wendet man häufig auch Senfteig an (mit warmem Wasser zu einem Brei angerührten gepulverten Senf), der seine Wirkung dem entwickelten Senföl verdankt. Auch in den als Gewürze verwendeten Tafelsenfen ist das scharfe ätherische Senföl der wirksamste Bestandtheil.

III. Pflanzenstoffe oder organische Verbindungen von unbekannter Constitution.

Erste Gruppe:

Glucoside oder Glycoside.

Vorkommen und allgemeiner Charakter der Glucoside. In den Rinden, in den Wurzeln, auch in den Blättern vieler Bäume, dann in den Samen und Blättern zahlreicher anderer Pflanzen treten als charakteristische Bestandtheile bitter schmeckende Stoffe auf, welche die Eigenschaft haben, durch Einwirkung gewisser Fermente (durch Gährung),

dann durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien unter Aufnahme von Wasser sich in Zucker und andere Stoffe zu spalten. Der Zucker ist in der Regel Traubenzucker (Glucose), die anderen Zersetzungsprodukte sind meist aromatische Verbindungen verschiedener Natur, die zuweilen den Charakter von Aldehyden, Alkoholen, Phenolen oder Säuren besitzen, oder harzartige Stoffe bilden.

Wegen dieser charakteristischen Eigenschaft, durch Zersetzung oder Spaltung Zucker (Glucose oder Glycose) zu liefern, nennt man diese Gruppe organischer Verbindungen Glucoside oder Glycoside. Sie enthalten nicht schon fertig gebildeten Zucker, sondern derselbe entsteht erst bei ihrer Zersetzung durch Aufnahme der Elemente des Wassers.

Wie die Fette, so sind wahrscheinlich auch die Glycoside ihrer chemischen Constitution nach zusammengesetzte Aether, welche vielleicht durch Vereinigung der Glycose mit Säuren, Phenolen oder Aldehyden unter Austritt von Wasser entstehen, welches sie bei der Spaltung wieder aufnehmen. Sie stehen in sehr naher Beziehung zu den aromatischen Verbindungen und können als Uebergangsglieder zwischen den Kohlenhydraten und den ätherischen Oelen angesehen werden.

Noch kein Glucosid konnte bis jetzt künstlich dargestellt werden; ebenso lässt sich über ihre Entstehung in den Pflanzen und über ihre physiologische Bedeutung für das Pflanzenleben nichts Bestimmtes sagen. Sachsse hält sie für Umwandlungsprodukte der Stärke oder anderer Kohlenhydrate; andere Chemiker, namentlich Rochleder, betrachten die Glycoside als Stoffe, aus welchen die Kohlenhydrate hervorgehen. Sie nehmen an, dass die Glucoside in der lebenden Pflanze durch fermentartige Stoffe unter Umständen in gleicher Weise zersetzt werden, als auf künstlichem Wege und als Spaltungsprodukt Zucker liefern, der dann unter Mitwirkung des Protoplasma's durch chemische Umwandlung in die anderen Kohlenhydrate (Dextrin, Stärkemehl, Cellulose) übergehen soll.

Es ist jedoch sehr zweifelhaft, ob derartige Zersetzungen der Glycoside im Pflanzenorganismus stattfinden, denn würden sie das Material zur Bildung der Kohlenhydrate liefern, so dürfte man erwarten, dass sie sich in den grünen Blättern allgemein fänden, was aber nicht der Fall ist. Im Gegentheil treten sie meist in Organen (in der Rinde, in Wurzeln, in Samen) auf, die man nicht als Werkstätte der ersten Erzeugung von Kohlenhydraten betrachten kann (Sachs).

Die meisten Glycoside sind sauerstoffärmer als die Kohlenhydrate, einige (Amygdalin, Solanin) sind stickstoffhaltig. In der Regel zeichnen sie sich durch bittern Geschmack aus, lösen sich in kochendem Wasser und in heissem Weingeist, sind aber grösstentheils in Aether unlöslich.

Die meisten reagiren neutral, nur einige haben saure Eigenschaften (Gerbsäure, Morinsäure).

Viele der jetzt als Glycoside erkannten Körper wurden früher zu den

Bitterstoffen oder auch zu den Alkaloiden gezählt; je mehr man aber die chemische Natur dieser Pflanzenstoffe ergründet, desto grösser wird die Zahl der Glycoside.

Im Nachstehenden sollen nur die wichtigsten im Pflanzenreiche vorkommenden Glycoside näher besprochen werden.

I. Stickstoffhaltige Glycoside.

Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11} + 3H_2O$,

ein Pflanzenbestandtheil, an welchem von Liebig und Wöhler zuerst die Natur der Glycoside erkannt wurde. Er findet sich hauptsächlich in den bitteren, nicht in den süssen Mandeln, dann in den Fruchtkernen der Pfirsiche, Aprikosen, Zwetschgen, Kirschen, sowie in der Rinde, den Blüthen, Blättern und Fruchtkernen der Traubenkirsche (Prunus Padus), in den Blättern des Kirschlorbeerbaumes (Prunus laurocerasus), in den Knospen, jungen Trieben und Blüthen von Sorbus aucuparia (Vogelbeere), in höchst geringer Menge in den Wickensamen u. m. a. Pflanzen.

Man bereitet es am besten aus den bitteren Mandeln, indem man dieselben zuerst durch Auspressen von fettem Oel befreit, den Pressrückstand wiederholt mit starkem Weingeist auskocht, filtrirt und aus der Lösung das Amygdalin durch Aether fällt, in welchem es unlöslich ist.

Es krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in weissen perlmutterglänzenden Schüppchen, aus der wässerigen Lösung in durchsichtigen Prismen, welche 3 Molecüle Wasser enthalten und an der Luft trübe werden; es ist geruchlos, schmeckt schwach bitterlich, reagirt neutral, verliert bei 120° alles Wasser, löst sich sehr leicht in kochendem Wasser und Weingeist, nicht aber in Aether.

Für sich ist es nicht giftig; kommt es aber mit Wasser und zugleich mit dem in bittern und süssen Mandeln enthaltenen stickstoffhaltigen Fermente, dem Emulsin in Berührung, so zerfällt es unter Aufnahme von Wasser in Bittermandelöl (Benzaldehyd, S. 391), Blausäure (Cyanwasserstoff) und 2 Molecüle Traubenzucker (Glycose):

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} = \underset{\text{Bittermandelöl}}{C_7H_6O} + \underset{\text{Blausäure}}{HCN} + 2\,\underset{\text{Traubenzucker.}}{(C_6H_{12}O_6)}$$

Dieselbe Zersetzung oder Spaltung wird durch Kochen von Amygdalin mit verdünnter Schwefelsäure bewirkt.

Alle amygdalinhaltigen Pflanzentheile (Kirschlorbeerblätter, bittere Mandeln, Pfirsich-, Pflaumen-, Kirschkerne etc.) geben deshalb mit Wasser ein Destillat, in welchem giftige Blausäure vorkommt, die sich schon durch

den Geruch zu erkennen gibt.[1]) Ebenso enthalten die aus Kirschkernen gewonnenen Liqueure etwas Blausäure.

Da bittere Mandeln, Aprikosen-, Pfirsichkerne etc. zerstossen und mit Wasser angerührt, auch schon beim Kauen zwischen den Zähnen die erwähnten Zersetzungsprodukte, u. A. Blausäure liefern, so ist zu häufiger oder zu starker Genuss derselben schädlich. Schon 20 Stück bittere Mandeln können für Hunde tödtlich sein; an Kindern hat man selbst bei geringeren Mengen Vergiftungserscheinungen eintreten sehen.[2]) Süsse Mandeln sind frei von Amygdalin und deshalb unschädlich.

Solanin, $C_{43}H_{71}NO_{16}$,

ebenfalls ein stickstoffhaltiges Glycosid, das in allen Solanumarten, besonders aber in den Beeren des Nachtschattens (Solan. nigrum), dann in allen Theilen von Solan. dulcamara, sowie in geringer Menge (0.068 %) in den jungen bleichen Kartoffelkeimen vorkommt, welche in den Kellern Ende des Winters beim Auswachsen der Kartoffeln gebildet werden. In den völlig reifen Kartoffelknollen scheint es zu fehlen, dagegen findet es sich in höchst geringer Menge in den unreifen oder grünen Kartoffelknollen.

Man erhält es am besten aus Kartoffelkeimen, die man mit verdünnter Salzsäure auszieht, das Solanin aus der Lösung durch Ammoniak fällt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Es bildet farblose, perlmutterglänzende Nadeln von bitterem Geschmack, erzeugt im Schlunde ein lang anhaltendes Kratzen, ist in kaltem Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich und wirkt giftig. Schon 0.2 g sollen hinreichend sein, ein Kaninchen in einigen Stunden zu tödten.

Es reagirt schwach alkalisch, verhält sich Säuren gegenüber als organische Base (Alkaloid) und gibt mit Säuren leicht lösliche Salze.

Bringt man eine Spur Solanin in ein noch warmes Gemisch von gleichen Volumentheilen concentrirter Schwefelsäure und Alkohol, so nimmt die Flüssigkeit eine schöne rosenrothe bis kirschrothe Farbe an.

---

[1]) Die Bildung der Blausäure (CHN) aus amygdalinhaltigen Pflanzentheilen lässt sich durch folgenden Versuch nachweisen: Man bringe in eine 2 l haltende Glasflasche einige frisch gestossene bittere Mandeln und hänge hierauf einen mit Guajakharztinktur (aus 5 g Guajakharz und 100 ccm Alkohol bereitet) getränkten und wieder getrockneten Streifen schwedischen Filtrirpapiers, welcher durch 2000fach verdünnte Kupfervitriollösung gezogen worden, darin auf. Der weisse Papierstreifen wird völlig unverändert bleiben, sich aber in wenigen Augenblicken intensiv blau färben, wenn auch nur eine einzige zerstossene bittere Mandel, mit Wasser erwärmt, in die Glasflasche geschüttet wird und Blausäure sich entwickelt.

[2]) Fein geschnittene, mit Mehl bestreute bittere Mandeln sind das einfachste Mittel, Ratten und Mäuse zu tödten.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet es sich unter Aufnahme von 3 Molecülen Wasser in 3 Molecüle Traubenzucker und Solanidin nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Solanin}}{C_{45}H_{71}NO_{16}} + 3\,H_2O = \underset{\text{Solanidin}}{C_{35}H_{41}NO} + 3\,\underset{\text{Traubenzucker.}}{(C_6H_{12}O_6)}$$

Da Solanin giftig wirkt, ist der Genuss gekeimter oder noch unreifer Kartoffeln schädlich. Nicht selten kommt es vor, dass man Kartoffelkeime den Schweinen vorwirft, die dann durch den Genuss derselben leicht erkranken und sterben, wenn sie viel davon gefressen haben. Es sind sogar Fälle vorgekommen, dass mit Kartoffel-Schlempe gemästetes Rindvieh krepirte, wenn gekeimte Kartoffeln zum Branntweinbrennen benutzt wurden, ohne dass die Keime vorher entfernt worden sind; das Solanin war bei der Destillation in der Schlempe geblieben.

Wird Vieh mit stark ausgewachsenen Kartoffeln gefüttert, so treten ebenfalls leicht Krankheitserscheinungen (Hautausschläge, Diarrhoe, selbst Lähmungen der hinteren Extremitäten) ein.

Man sollte es sich somit zur Regel machen, stets die Keime der Kartoffeln vor dem weiteren Gebrauche der letzteren zu entfernen und zu vernichten.

Auch bei Menschen stellten sich häufig schon nach dem Genusse stark gekeimter Kartoffeln Krankheitserscheinungen, Uebelkeiten etc. ein. Sobald die Kartoffeln im Keller zu keimen beginnen, sind sie nur dann ohne Nachtheil geniessbar, wenn sie roh geschält und in Salzwasser gekocht werden.

Myronsäure, $C_{10}H_{19}NS_2O_{10}$,

ein schwefel- und stickstoffhaltiges Glycosid, das an Kalium gebunden in den schwarzen Senfsamen enthalten ist.

Die freie Myronsäure ist so leicht zersetzbar, dass sie für sich nicht genau bekannt ist; sie wird aus den schwarzen Senfsamen immer als myronsaures Kalium abgeschieden.

Wird gepulverter schwarzer Senf (Senfmehl) mit Wasser übergossen, so zerfällt das myronsaure Kalium in Berührung mit dem im weissen und schwarzen Senf enthaltenen Fermente: dem Myrosin, in das scharfe ätherische Senföl (S. 476), in Zucker und saures Kaliumsulfat nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Myronsaures Kalium}}{C_{10}H_{18}KNS_2O_{10}} = \underset{\text{Senföl}}{C_4H_5NS} + \underset{\text{Trauben-zucker}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Saures Kaliumsulfat.}}{KHSO_4}$$

Chitin, $C_9H_{15}NO_6$,

das einzige bis jetzt im Thierreich gefundene Glucosid, bildet den Hauptbestandtheil der Flügeldecken der Käfer und des Panzers der Gliederthiere. Man stellt es am besten aus Maikäferflügeln oder aus Krebsschalen dar, indem man dieselbe mit Natronlauge, dann mit Essigsäure, und zuletzt mit Alkohol und Aether so lange auskocht, bis ein weisser, durchscheinender Körper zurückbleibt, der noch ganz die Form der Flügeldecken oder der Krebsschalen besitzt. Krebspanzer müssen vorher mit verdünnter Salzsäure von ihren Kalksalzen befreit werden.

In concentrirten Säuren löst sich Chitin auf; wird seine Lösung in Schwefelsäure längere Zeit mit Wasser gekocht, so zerfällt es in Ammoniak und Traubenzucker.

II Stickstofffreie Glycoside.

Salicin oder Weidenbitter, $C_{13}H_{18}O_7$,

ertheilt den Blättern und Rinden der Weiden (Salix-Arten) den bekannten bittern Geschmack, findet sich aber auch in der Rinde verschiedener Pappelarten und in den Blüthenknospen einiger Spiraea-Arten.

Für Zwecke der Medicin wird Salicin aus Weidenrinden fabrikmässig dargestellt, indem man dieselben einige Mal mit Wasser unter Zusatz von etwas Kalkmilch auskocht, die durch Decantiren geklärte Flüssigkeit nach Zusatz von etwas Thierkohle zur Trockne verdampft, aus diesem Rückstande das Salicin mit Alkohol auszieht und krystallisiren lässt.

Es bildet kleine, weisse, tafelförmige oder säulenförmige Krystalle, schmeckt sehr bitter weidenartig, löst sich in heissem Wasser und in kochendem Alkohol leicht auf, ist aber in Aether unlöslich. Besonders charakteristisch für dieses Glucosid ist, dass es sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit schöner rother Farbe löst. Man kann dieses Verhalten als Erkennungsmittel für Salicin benutzen.[1]).

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder auch durch mehrstündige Einwirkung gewisser Fermente (Emulsin, Speichel) zerfällt es in Traubenzucker (Glycose) und in eine indifferente Substanz (Saligenin):

$$\underset{\text{Salicin}}{C_{13}H_{18}O_7} + H_2O = \underset{\text{Saligenin}}{C_7H_8O_2} + \underset{\text{Traubenzucker.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Durch Oxydation, z. B. durch Destillation von Salicin mit Schwefelsäure und Kaliumchromat bildet sich Salicylaldehyd ($C_7H_6O_2$), das flüchtige Oel der Spiräaarten (vergl. S. 392); durch weitere Oxydation (Erhitzen mit Kalihydrat) geht Salicylaldehyd in Salicylsäure ($C_7H_6O_3$) über, die sich auch beim Schmelzen von Salicin mit Kalihydrat bildet (S. 398).

Man verwendet Salicin in der Medicin als Surrogat für Chinin gegen Wechselfieber, doch wirkt es ungleich schwächer als dieses.

---

[1]) Befeuchtet man die Innenseite frisch abgeschnittener Weidenrinden mit einem einzigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so wird die benetzte Stelle um so intensiver purpurroth, je reicher die Rinde an Salicin ist. Man kann auf diese einfache Weise leicht annähernd finden, welche Weidenrinden am reichsten an Salicin sind.

Populin, $C_{20}H_{22}O_8 + 2H_2O$,

findet sich neben Salicin in der Rinde und in den Blättern verschiedener Pappelarten, namentlich der Aspe oder Zitterpappel (Populus tremula).

Es stellt ein weisses Pulver dar, das aus weissen seidenglänzenden Nadeln besteht, ist von süsslichem, kratzendem Geschmacke, löst sich leicht in kochendem Alkohol und heissem Wasser auf, und färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure wie Salicin purpurroth. Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet es sich in Benzoësäure, Saligenin und Traubenzucker. Man kann es daher im krystallisirten Zustande als eine Verbindung von Benzoësäure ($C_7H_6O_2$), Saligenin ($C_7H_8O_2$) und Zucker ($C_6H_{12}O_6$) betrachten.

Phloridzin *(von φλοιός, Rinde, und ῥίζα, Wurzel)*, $C_{21}H_{24}O_{10} + 2H_2O$,

ein in der Rinde der Obstbäume, besonders in der Wurzelrinde der Aepfel-, Birn-, Kirschen- und Pflaumenbäume enthaltenes Glycosid. Es wird durch Auskochen der Rinde mit Wasser, Umkrystallisiren und Entfärbung der sich ausscheidenden Krystalle mit Thierkohle gewonnen.

Es bildet seidenglänzende Nadeln, schmeckt schwach bitter, hintennach süsslich; verliert bei 100° sein Krystallwasser, ist in siedendem Wasser und in Alkohol leicht, in Aether wenig löslich. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich zuerst gelb, dann roth. Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet es sich in Zucker und Phloretin:

$$\underset{\text{Phloridzin}}{C_{21}H_{24}O_{10}} + H_2O = \underset{\text{Phloretin}}{C_{15}H_{14}O_5} + \underset{\text{Traubenzucker.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Aesculin, *(Schillerstoff)*, $C_{30}H_{34}O_{19} + 2H_2O$,

ist ein charakteristischer Bestandtheil der Rinde der Rosskastanie (Aesculus hippocastanum).

Es wird daraus abgeschieden, indem man die zerkleinerte Rinde wiederholt mit 80procentigem Weingeist extrahirt, von der Lösung den meisten Weingeist abdestillirt und den Rückstand einige Wochen kalt stehen lässt. Die nach dieser Zeit ausgeschiedenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren mit ätherhaltigem Weingeist gereinigt.

Ein weisses, lockeres, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver, schmeckt schwach bitter, ist in kaltem Wasser wenig, in kochendem leicht löslich, ebenso in Weingeist, aber unlöslich in Aether. Die kalte wässerige Lösung zeigt selbst bei sehr grosser Verdünnung starke Fluorescenz

und erscheint bei durchfallendem Lichte farblos, bei auffallendem Lichte blau gefärbt und schillernd.[1]) Durch Zusatz einiger Tropfen Kalilauge wird das Schillern vermehrt, durch Säuren vernichtet, erscheint aber wieder nach dem Sättigen der Säure mit Alkalien.

Man kann diese schöne blaue Fluorescenz selbst an der wässerigen Abkochung der zerkleinerten Kastanienrinde beobachten.[2]) Nach Zusatz von Säuren verschwindet dieselbe. An diesem Verhalten kann man Rosskastanienrinde sicher erkennen und von anderen Rinden unterscheiden.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird Aesculin in Zucker und Aesculetin zersetzt:

$$\underset{\text{Aesculin}}{C_{30}H_{34}O_{19}} + H_2O = \underset{\text{Aesculetin}}{C_{18}H_{12}O_8} + 2\,\underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Fraxin, $C_{16}H_{18}O_{10}$,

findet sich in der Rinde der Esche (Fraxinus excelsior) und kommt neben Aesculin in der Rinde der Rosskastanie vor.

Es hat mit dem Aesculin viel Aehnlichkeit, krystallisirt in weissen Nadeln, ist geruchlos, schmeckt schwach bitter, löst sich leicht in kochendem Wasser und in Weingeist, ist in Aether unlöslich. Die stark verdünnte wässerige Lösung zeigt blaues oder bläulichgrünes Schillern (Fluorescenz), besonders bei Zusatz von etwas Kalilauge. Diese blaue Fluorescenz kann schon in einer wässerigen Abkochung der Eschenrinde beobachtet werden. Durch Kochen mit verdünnten Säuren spaltet es sich in Zucker und Fraxetin:

$$\underset{\text{Fraxin}}{C_{16}H_{18}O_{10}} + H_2O = \underset{\text{Fraxetin}}{C_{10}H_8O_5} + \underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Quercitrin, $C_{33}H_{30}O_{17}$ (?),

in den Blüthen der Rosskastanie, im Weinlaub, im Sumach und Catechu, namentlich aber in der Rinde der Färbereiche (Quercus tinctoria) enthalten, die in Nordamerika ihre Heimath hat.

---

[1]) Besonders schön und intensiv tritt die blaue Fluorescenz hervor, wenn man das einfallende Licht mittelst einer Linse (einem Brennglase oder einer Linse aus einer Loupe, einem Operngucker) auf der Oberfläche der Flüssigkeit concentrirt.

[2]) Lässt man auf die Oberfläche eines in einem Glase befindlichen Wassers mittelst eines Brennglases einen dichten, concentrirten Strahlenbündel des Sonnenlichtes fallen, so sieht man nichts weiter als einen ungefärbten hellen Lichtkegel. Wirft man nun in das Wasser einige Stückchen einer zerkleinerten Rosskastanienrinde, so wird plötzlich der Lichtkegel, dessen Spitze tief in das Wasser eindringt, sofort prächtig himmelblau. Das Wasser selbst bleibt dabei so klar und farblos wie zuvor. Von dieser Eigenschaft der Rosskastanienrinde macht man praktische Anwendung bei der Anfertigung schillernder Liqueure.

Die von der Borke befreite Rinde wird gemahlen als ein schmutziggelbes Pulver in grosser Menge aus Nordamerika eingeführt und unter dem Namen Quercitron zum Gelbfärben in Färbereien verwendet.

Der gelbe Farbstoff der Rinde ist ein Glucosid, das im reinen Zustande kleine schwefelgelbe, tafelförmige Krystalle bildet, die schwach bitter schmecken, in kochendem Wasser und Weingeist leicht löslich sind, und beim Kochen mit verdünnten Säuren unter Aufnahme von Wasser sich in Zucker und Quercetin spalten: [1])

$$\underset{\text{Quercitrin}}{C_{35}H_{36}O_{20}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Quercetin}}{C_{23}H_{16}O_{10}} + 2\,\underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Das Quercetin kommt fertig gebildet im Haidekraut (Erica vulgaris), im Thee, in der Wurzel- und Stammrinde des Apfelbaumes und in anderen Pflanzen vor.

Coniferin, $C_{16}H_{22}O_8 + 2\,H_2O$,

ist ein für den Forstmann besonders interessantes Glucosid, weil es im Cambialsafte aller Coniferen (der Fichten, Kiefern, Tannen, Lärchen, Weymouthskiefern), in geringer Menge auch im Holze der Nadel- und Laubhölzer sich findet. Wahrscheinlich fehlt es keinem Holze und ist möglicherweise ein constanter Begleiter des Holzstoffes.

Dasselbe wurde zuerst im Jahre 1861 von Th. Hartig im Cambialsaft der Lärche (Larix europaea) gefunden, fünf Jahre darauf von Kubel zuerst rein dargestellt und zu Beginn der 70er Jahre durch Tiemann und Haarmann seine chemische Natur näher festgestellt.

Um es darzustellen, werden während der Saftzeit (von Mitte Mai bis Mitte Juli) die Nadelhölzer gefällt, ihrer Rinde und Bastschichte entkleidet, das von Säften strotzende Cambium an der Peripherie des Stammes mit Glasscherben abgeschabt und in Gefässen gesammelt. Die abgeschabte Masse wird in feinen Presstüchern ausgepresst, der Saft zum Gerinnen des Eiweisses sofort an den Sammelorten aufgekocht, dann filtrirt und das Filtrat auf $^1/_5$—$^1/_{10}$ seines Volumens eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich dann das Coniferin als wenig gefärbtes krystallinisches Pulver ab; nach dem Abfiltriren und Trocknen wird es von den verschiedenen Orten (Thüringen, Schwarzwald, Vogesen, Auvergne u. s. w.) an die Vanillinfabriken (S. 392) geliefert. Durch Umkrystallisiren mit Wasser unter Anwendung von Thierkohle kann unreines Coniferin leicht gereinigt werden.

---

[1]) Nach neueren Untersuchungen von Löwe ist Quercitrin ($C_{15}H_{10}O_9$) kein Glucosid, sondern unterscheidet sich von dem Quercetin nur dadurch, dass es 2 Mol. Wasser mehr enthält; man kann es durch blosses Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren ohne Bildung von Zucker und ohne Gegenwart von Säuren in Quercetin ($C_{15}H_{12}O_7$) überführen. Letzteres lässt sich gewissermaassen als das Anhydrid des Quercitrins auffassen.

Reines Coniferin bildet nadelförmige, atlasglänzende, durchsichtige Krystalle, die an der Luft verwittern und bei 100° alles Krystallwasser verlieren. Es schmeckt schwach bitter, löst sich in heissem Wasser und in Alkohol leicht auf, ist in Aether aber unlöslich. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es violet gefärbt.

Sehr charakteristisch für Coniferin ist, dass es sich mit etwas Phenol (Carbolsäure) und concentrirter Salzsäure befeuchtet, im direkten Sonnenlichte fast augenblicklich, am Tageslichte aber erst nach längerer Zeit intensiv himmelblau färbt.[1]) Man kann dieses Verhalten benutzen, um in Nadelhölzern das Coniferin nachzuweisen. Befeuchtet man einen Fichtenspan mit concentrirter Salzsäure und mit Phenol, so färbt er sich im Sonnenlichte bald grün, nach dem Trocknen himmelblau. Genau so wie ein Fichtenspan verhält sich das Holz aller Coniferen (Tannen-, Kiefernholz etc.), ein Beweis, dass in allen Nadelhölzern wenigstens Spuren von Coniferin vorkommen. Auch im Baste der Nadelhölzer kann man nach dieser Methode Coniferin leicht nachweisen.

v. Höhnel hat über 100 verschiedene Holzarten mikroskopisch im Sonnenlichte mit Phenolsalzsäure geprüft und gelangte zu dem Ergebnisse, dass Coniferin in sehr geringer Menge auch in allen Laubhölzern vorkommt, sogar in allen verholzten Zellmembranen eingelagert ist und einen constanten Begleiter des Holzstoffs im Holze bildet (S. 183).

Lässt man auf Coniferin in wässeriger Lösung Fermente, z. B. das Ferment der bitteren Mandeln (Emulsin), einwirken, so spaltet es sich unter Aufnahme von Wasser in Zucker und Coniferylalkohol (S. 391) nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Coniferin}}{C_{16}H_{22}O_8} + H_2O = \underset{\text{Coniferyl-alkohol}}{C_{10}H_{12}O_3} + \underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Das krystallinische weisse Spaltungsprodukt, der Coniferylalkohol, welcher frisch dargestellt völlig geruchlos ist, nimmt beim Liegen an der Luft nach einiger Zeit einen schwachen Geruch nach Vanille an, indem sich durch Oxydation das Aldehyd Vanillin bildet, welches durch weitere Oxydation zum Theil in Vanillinsäure übergeht. Viel schneller erfolgt die Bildung von Vanillin aus Coniferin durch Oxydation mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Das Coniferin aus dem Cambialsafte der Nadelbäume bildet deshalb das Rohmaterial zur fabrikmässigen Bereitung des künstlichen Vanillins (S. 392).

---

[1]) Benetzt man Papier mit einigen Tropfen einer wässerigen Coniferinlösung, lässt es trocknen und setzt dann Phenolsalzsäure hinzu, so färbt es sich im direkten Sonnenlichte bald grün, zuletzt (nach dem Trocknen) himmelblau.

Digitalin, $C_{28}H_{48}O_{14}$,

bildet den giftigen Bestandtheil des in unseren Gärten häufig cultivirten Fingerhuts (Digitalis purpurea) und ist in allen Theilen dieser Pflanze, namentlich in den Samen enthalten.

Es bildet kleine, farblose Krystalle von intensiv bitterem Geschmack, löst sich leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Chloroform, färbt sich beim Erwärmen mit conc. Salzsäure oder Phosphorsäure sehr schön grün, und die Säure nimmt eine gelbe Farbe an.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Zucker und amorphes Digitalretin.

Es ist ein starkes narkotisches Gift, das lähmend auf das Herz wirkt und in sehr geringen Dosen die Herzthätigkeit und die Pulsfrequenz verlangsamt. Man benutzt es deshalb in der Medicin.

Ruberythrinsäure, $C_{26}H_{28}O_{14}$,

ist in der Wurzel der Färberröthe (Rubia tinctorum), der sog. Krappwurzel enthalten.

Es bildet gelbe, seidenglänzende Nadeln, die beim Kochen mit verdünnten Säuren oder durch Einwirkung eines im Krapp enthaltenen Fermentes unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser in Alizarin (dem wichtigsten rothen Krappfarbstoff) und Zucker zerlegt werden:

$$\underset{\text{Ruberythrinsäure.}}{C_{26}H_{28}O_{14}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Alizarin}}{C_{14}H_8O_4} + 2\,\underset{\text{Zucker}}{(C_6H_{12}O_6)}$$

Dieselbe Zersetzung erfolgt beim Kauen der feingemahlenen Wurzel, beim Behandeln derselben mit Wasser, oder bei längerem Liegen der Krappwurzel an der Luft. Es beruht hierauf die Anwendung des Krapps in der Färberei zum Rothfärben. Gegenwärtig wendet man fast ausschliesslich künstliches Alizarin an, das fabrikmässig in grosser Menge dargestellt wird (S. 380).

Glycyrrhizin (Süssholzzucker), $C_{16}H_{24}O_6$,

bildet den süssschmeckenden Bestandtheil der Wurzel des im südlichen Europa einheimischen und angebauten Süssholzes (Glycyrrhiza glabra und echinata). Der eingedampfte Wasserauszug des Süssholzes ist unter dem Namen Lakritzen bekannt.

Das Glycyrrhizin ist ein amorphes, hellgelbes Pulver von intensiv bittersüssem Geschmacke, das sich in kaltem Wasser ziemlich schwierig, leichter in kochendem Wasser und in Alkohol löst. Versetzt man eine

wässerige Auflösung desselben mit Bleizuckerlösung, der etwas Ammoniak zugefügt ist, so erhält man einen gelblichweissen Niederschlag, der aus einer Verbindung von Glycyrrhizin mit Blei besteht. Es gibt mithin Glycyrrhizin mit Metallsalzen Niederschläge.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt dieses Glycosid in Zucker und Glycyrrhetin, eine harzähnliche amorphe Masse.

Enzianbitter, *oder Gentiopikrin,* $C_{20}H_{30}O_{12}$,

der Bitterstoff der hauptsächlich in den Alpen einheimischen rothen Enzianwurzel (Gentiana lutea).[1]) Er krystallisirt in farblosen Nadeln, schmeckt intensiv bitter und löst sich in Wasser und Weingeist leicht auf. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird er in Zucker und Gentiogenin ($C_{14}H_{16}O_5 + H_2O$) gespalten.

Mit dem Enzianbitter darf nicht der Farbstoff der Enzianwurzel, das Gentianin oder Gentisin, $C_{14}H_{10}O_5$, verwechselt werden, welches in gelben Nadeln krystallisirt, keinen Geschmack besitzt, in Wasser nahezu unlöslich ist, in heissem Alkohol sich aber leicht löst.

Zu den stickstofffreien Glycosiden zählen noch:

Arbutin, $C_{12}H_{16}O_7 + 2H_2O$, in den Blättern der Bärentraube (Arbutus uva ursi).

Daphnin, $C_{15}H_6O_9 + 2H_2O$, in der Rinde des Seidelbastes (Daphne mezereum).

Robinin, $C_{35}H_{30}O_{16}$, in den Blüthen der Akazie (Robinia pseudacacia).

Pinikrin, $C_{22}H_{36}O_{11}$, ein bitterschmeckendes Glucosid in der Rinde und in den Nadeln von Pin. sylvestris und in den grünen Theilen von Thuja occidentalis.

Lupinin, $C_{39}H_{32}O_{16}$, in den Lupinenpflanzen (Lupinus luteus).

Cyclamin, $C_{30}H_{24}O_{20}$, in Cyclamen europaeum.

Helleborin, $C_{36}H_{42}O_6$, giftig, in der schwarzen und grünen Nieswurzel (Helleborus niger u. viridis).

Frangulin, $C_{20}H_{20}O_{10}$, in der Rinde von Rhamnus Frangula.

Die Gerbstoffe oder Gerbsäuren, welche sich (mit Ausnahme der chemisch reinen Galläpfelgerbsäure oder Digallussäure) gegen verdünnte Säuren oder Alkalien ebenfalls wie Glycoside verhalten und Zucker als Zersetzungsprodukt liefern, wurden schon früher abgehandelt (S. 403).

---

[1]) Ausser diesem Bitterstoff enthält die Enzianwurzel eine flüchtige, stark riechende Substanz, viel Pectin und 12 bis 15 % gährungsfähigen Zucker, wahrscheinlich Levulose. Darauf beruht die Darstellung des „Enzianbitters", eines Branntweins, der besonders in den bayerischen, schweizer- und tyroler Alpen dargestellt wird, indem man die frisch zerquetschten Wurzeln gähren lässt und dann destillirt.

Zweite Gruppe:

Bitterstoffe oder bittere Extraktivstoffe.

Der bittere Geschmack vieler Pflanzen und Pflanzentheile rührt von organischen Stoffen her, die zur Gruppe der Glycoside oder zur Gruppe der organischen Basen (Alkaloide) gehören. Es gibt aber auch zahlreiche bitter schmeckende Pflanzenstoffe, deren chemische Natur noch unbekannt ist. Alle diese bitteren Pflanzenbestandtheile, die sich bis jetzt in keine der übrigen Gruppen einreihen lassen, werden mit dem gemeinschaftlichen Namen „Bitterstoffe" bezeichnet. Es sind krystallisirbare, indifferente, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende organische Verbindungen.

Manche davon dürften sich bei näherer Untersuchung als Glycoside erweisen.

Nachstehend sollen nur die wichtigsten Bitterstoffe kurz besprochen werden.

Santonin, $C_{15}H_{18}O_3$,

das Anhydrid der Santoninsäure, $C_{15}H_{20}O_4$, bildet den wirksamen Bestandtheil des sog. Wurmsamens, d. i. der Blüthenköpfchen verschiedener im Orient einheimischer Artemisiaarten. Es bildet farblose, glänzende, prismatische Krystalle, die einen schwach bitteren Geschmack besitzen, in heissem Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich sind.

Man benutzt das Santonin (in Form von Santoninzeltchen) in der Medicin bei Kindern als bestes Mittel gegen den Spulwurm; in grösseren Dosen wirkt es giftig.

Aloïn, $C_{15}H_{16}O_7$,

ist der wirksamste Bestandtheil der als Arzneimittel bekannten Aloë, des eingetrockneten Saftes der fleischigen Blätter mehrerer Aloëarten, welche hauptsächlich im südlichen Afrika, auch in Ost- und Westindien, Griechenland, Sicilien und Malta heimisch sind.

Es schmeckt sehr bitter, ist in kochendem Wasser, sowie in Alkohol ziemlich leicht löslich und wirkt stark purgirend.

Antiarin, $C_{14}H_{20}O_5$,

ist der wirksame Bestandtheil des Upasgiftes (Antjar), eines Pflanzenextraktes, das die Bewohner der Inseln des indischen Archipels (Ostasien) als Pfeilgift benutzen. Es krystallisirt in Blättchen, ist in Wasser und Weingeist schwer löslich, gehört zu den stärksten Giften und bewirkt, in Wunden gebracht, sogleich Erbrechen, Convulsionen und zuletzt den Tod.

Absynthiin, Wermuthbitter, $C_{20}H_{28}O_4$,

der Bitterstoff des Wermuths, Artemisia Absynthium, löst sich leicht in Weingeist und gibt beim Kochen mit verdünnten Säuren keinen Zucker.

Quercin oder Eichenbitter,

ein krystallisirbarer Bitterstoff in den Eichenrinden, der in Wasser und Weingeist löslich ist.

Pikrotoxin, $C_{12}H_{14}O_5$,

ist das giftige Princip der bisweilen zum Fischfang benutzten Kockelskörner, den beerenartigen Früchten von Menispermum Cocculus, eines in Ostindien einheimischen Strauches.

Es krystallisirt in weissen Nadeln, schmeckt sehr bitter, löst sich leicht in kochendem Wasser und Weingeist, ist äusserst giftig und erregt in geringer Menge Schwindel und Krämpfe.

Larixin, $C_{10}H_{10}O_5$,

in der Rinde des Lärchenbaumes enthalten, bildet farblose Krystalle von schwach bitterem adstringirendem Geschmack, ist in kochendem Wasser und in Alkohol leicht löslich.

Quassiin, $C_{10}H_{12}O_3$,

der Bitterstoff des Holzes und der Rinde des Quassiabaumes (Quassia amara), der in den Wäldern Surinams, dann in Brasilien und Westindien einheimisch ist. Es krytsallisirt in weissen glänzenden Prismen, schmeckt äusserst bitter, löst sich leicht in Weingeist und in heissem Wasser.

Die Abkochung von Quassiaholz benutzt man zum Tödten der Fliegen, auch zum Versetzen der Biere und als Arzneimittel.

Hopfenbitter,

der Bitterstoff des Hopfens, krystallisirt in stark glänzenden Säulen, löst sich nicht in Wasser, dagegen sehr leicht in Weingeist. Die weingeistige Lösung schmeckt stark bitter. Dieser bittere Stoff des Hopfens ist im Hopfenharz enthalten, wovon der Hopfen 12—18 % enthält. Letzteres ist in reinem Wasser sehr schwer löslich; in der Bierwürze aber, welche Salze, Gerbsäure, Gummi, Zucker, Hopfenöl enthält, löst es sich in beträchtlicher Menge auf. Bei der Gährung scheidet sich das Harz mit zunehmender Zersetzung des Zuckers wieder zum Theil aus.

Cantharidin, $C_5H_6O_2$,

ist in den Käfern der Gattungen Lytta, Meloë und Mylabris, insbesondere aber in den spanischen Fliegen oder Canthariden (Lytta vesicatoria) enthalten,

bildet den blasenziehenden Bestandtheil derselben und kann durch Aether ausgezogen werden. Farblose kleine Blättchen, die in kochendem Alkohol und in Aether, nicht aber in Wasser und kaltem Weingeist löslich sind. Wirkt innerlich als heftiges Gift; äusserlich auf die Haut gebracht, zieht es Blasen (Blasenpflaster).

Dritte Gruppe:

Harze.

Verbreitung der Harze im Pflanzenreiche.

Harze sind im Pflanzenreiche so allgemein verbreitet, dass es kaum eine Pflanze gibt, die nicht wenigstens Spuren davon enthielte. Mit Ausnahme des Cambiums sind Harze schon in allen Pflanzentheilen, in den Wurzeln, in Rinde, im Holze, in Blättern, Blüthen, Samen etc. aufgefunden worden. Fast harzfrei sind die Gräser (Cerealien).

In grösserer Menge sind Harze nur in gewissen Bäumen enthalten, die verschiedenen Familien angehören. Von unseren einheimischen Gewächsen zeichnen sich die Coniferen durch einen grösseren Harzgehalt aus; es ist für sie bezeichnend, dass sie in allen ihren Theilen mehr oder weniger Harz enthalten.

Harzreicher als unsere Gewächse sind gewisse tropische Pflanzen, weshalb auch die meisten Harze des Handels von verschiedenartigen Bäumen tropischer Länder abstammen.

Das meiste Harz bildet sich in der Rinde der Bäume; nur bei einzelnen Bäumen, wie bei der Lärche, Schwarzkiefer, Seekiefer und gemeinen Kiefer wird im Splintholz mehr Harz erzeugt als in der Rinde; bei diesen Bäumen ist der Splint harzreicher als die Rinde, sie liefern überhaupt harzreicheres Holz als Fichten und Tannen.

Meistentheils kommen die Harze in den Pflanzen mit ätherischen Oelen gemengt vor und viele (bei allen Coniferen) finden sich in eigenen Behältern, den sog. Harzgängen (erweiterten Intercellularräumen), die sich theils durch Trennung der Gewebe, theils durch Umwandlung der Zellwände in Harze bilden. Durch die Harzkanäle, welche die Rinde und das Holz durchziehen, gelangt das in der Rinde und im Splint gebildete Harz bis in das Innere des Baumstammes und der Wurzeln.

Oft bilden die Harze einen Bestandtheil der Zellwände; selten kommen sie im Zellsafte vertheilt vor (Gummigutt).

Gewinnung der Harze.

Je nachdem die Harze vorzugsweise in der Rinde oder im Splinte erzeugt werden, also je nach der Bildungsstätte und dem Ansammlungsorte derselben, oder auch nach lokalen Verhältnissen sind die Methoden der Harzgewinnung verschieden.

Manche Harze fliessen aus verletzten Stellen der Rinde von selbst aus; bei anderen wird der Harzaustritt künstlich hervorgerufen durch Einschnitte in die Rinde bis auf das Holz, oder wie bei den Lärchen durch Anbohren der Stämme. In einzelnen Fällen wird das Harz durch Erwärmen der Pflanzentheile ausgeschmolzen, oder es werden die zerkleinerten Pflanzentheile mit Alkohol ausgekocht und der Auszug zur Trockne verdunstet.

Allgemeiner Charakter der Harze.

Die Harze sind bei gewöhnlicher Temperatur feste oder halbfeste, meist gänzlich amorphe, durchsichtige bis durchscheinende, selten undurchsichtige Körper, die gelb bis braun gefärbt sind, zuweilen auch farblos erscheinen. Im reinen Zustande haben sie weder Geschmack noch Geruch; in der Regel enthalten sie aber fremde Substanzen, namentlich ätherische Oele beigemengt, die ihnen einen aromatischen Geruch und bitterlichen Geschmack ertheilen. Beim Erhitzen sind sie leicht schmelzbar, doch schwieriger als die Fette, die meisten werden zwischen 100 und 200 ° flüssig, einige, z. B. die härtesten Copale und Bernstein bei noch höherer Temperatur. Beim Erhitzen an der Luft lassen sie sich leichter entzünden als die Fette und verbrennen mit leuchtender russender Flamme; sie sind aber nicht flüchtig, und können ohne Zersetzung nicht destillirt werden. Meistens haben sie ein etwas höheres spec. Gewicht als Wasser (0.93 bis 1.20). Bekanntlich sind sie Nichtleiter der Elektricität, werden aber durch Reiben in hohem Grade negativ elektrisch.

Aeusserlich haben die Harze oft viel Aehnlichkeit mit den Gummiarten, unterscheiden sich aber von denselben vorzugsweise dadurch, dass sie in Wasser ganz unlöslich, dagegen in Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Terpentinöl und anderen flüchtigen Oelen löslich sind. Es gibt aber auch Harze, welche in Alkohol und Aether fast unlöslich sind (Bernstein), und solche, die sich in Aether leicht, aber in Alkohol schwer lösen (Dammar). Mit Fetten und fetten Oelen schmelzen sie beim Erwärmen zu homogenen Massen zusammen (Salben, Pflaster). Die weingeistige Lösung reagirt häufig sauer und wird auf Zusatz von Wasser milchig trüb, indem sich die gelösten Harze sehr fein zertheilt ausscheiden (Erkennungsmittel für Harze).

Harze können weder faulen noch verwesen und halten sich in der Erde Jahrtausende unverändert.[1]) Selbst von verdünnten Säuren werden sie beim Erwärmen nicht angegriffen.

---

[1]) Trockenes harzreiches Holz ist sowohl gegen Fäulniss wie gegen Insekten (Wurmfrass) widerstandsfähiger als harzarmes. Nach dem gerbstoffreichen Eichenholz ist das harzreiche Lärchenholz, dann das harzreiche Holz der Schwarzföhre und der gemeinen Kiefer

Bei der trockenen Destillation werden sie zersetzt und liefern u. A. brennbare Gase, die mit leuchtender Flamme brennen (Leuchtgas). Als Rückstand bleibt entweder eine schwarze pechartige Masse oder eine glänzende Kohle.

Bestandtheile der Harze. Alle natürlich vorkommenden Harze sind keine einfachen organischen Verbindungen, sondern Gemenge von ätherischen Oelen mit mehreren Harzen und verschiedenen anderen Substanzen. Viele enthalten neben den ätherischen Oelen noch Gummiarten (Arabin und Bassorin) oder Pflanzenschleime, oft hat man auch Reste von Pflanzengeweben (Cellulose, Stärkekörner), dann Gerbstoffe, Humuskörper, Einschlüsse von Holz- und Rindenstückchen etc. nachgewiesen. Die Kenntniss dieser fremden Beimengungen ist von grosser Bedeutung, weil man daraus oft wichtige Schlüsse auf die Bildungsweise und Abstammung der Harze ziehen kann.

Die beigemengten ätherischen Oele verflüchtigen sich bei der Destillation der Harze mit Wasser; von Gummiarten und Pflanzenschleimen befreit man die Harze durch Behandeln mit Alkohol, wobei erstere Stoffe ungelöst bleiben, während die Harze sich lösen; Rinden- und Holzstückchen lassen sich durch Schmelzen der Harze entfernen. Die Trennung der einzelnen Harze gelingt gewöhnlich sehr unvollständig durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln (kaustischen Alkalien, kaltem und kochendem Alkohol, Aether etc.).

Den Hauptbestandtheil der meisten Harze bilden die sog. Harzsäuren; in der Regel besitzen deshalb die Harze den Charakter schwacher Säuren, verbinden sich mit Basen zu Salzen, ohne wie die Fette eine Zersetzung zu erleiden (harzsaure Salze). Werden Harze mit verdünnter Kali- oder Natronlauge gekocht, so lösen sie sich auf, vereinigen sich mit den Alkalien zu Salzen, den sog. Harzseifen, die in Wasser und Weingeist löslich sind, in wässeriger Lösung ebenso schäumen wie Seifenwasser, und durch Säuren unter Abscheidung des Harzes zersetzt werden.

Es ist nach obigen Erörterungen begreiflich, dass unsere Kenntnisse über die chemische Constitution der Harze noch sehr mangelhaft sind. Jedenfalls gehören die Harze, ebenso wie die ätherischen Oele ihrer Natur nach verschiedenen chemischen Gruppen an, so dass in der organischen Chemie mit der Zeit die Gruppe der Harze ganz verschwinden wird. Ihre nahe Beziehung zu den Gliedern der aromatischen Reihen ergibt sich schon daraus, dass sie bei der Behandlung mit schmelzendem Aetzkali durch Oxydation vornehmlich Paraoxybenzoësäure, Protocatechusäure, Phloroglucin, Brenzcatechin, Resorcin, bisweilen auch Orcin,

in Wasser wie an der Luft am dauerhaftesten. Leichter zersetzbar ist das harzärmere Fichten- und Tannenholz.

dann aromatisch riechende Dämpfe, Kohlenwasserstoffe, Essigsäure und andere flüchtige Fettsäuren, also Zersetzungsprodukte liefern, die zum grössten Theil zur Klasse der aromatischen Verbindungen gehören.

Ihrer elementaren Zusammensetzung nach zeichnen sich die Harze durch grossen Kohlenstoff- und Wassergehalt, aber geringen Sauerstoffgehalt aus; sie gehören mit zu den kohlenstoff- und wasserstoffreichsten, aber sauerstoffärmsten Bestandtheilen des Pflanzenkörpers.

Entstehung der Harze in den Bäumen.

Ueber die Bildungsweise der Harze hat man allerlei Vermuthungen, aber noch keine sicheren Kenntnisse. Die Ansichten der Botaniker und Chemiker weichen in dieser Beziehung ziemlich von einander ab.

Auf Grund mikroskopischer Untersuchungen der Harze haben mehrere Pflanzenphysiologen (Karsten, Wigand) festgestellt, dass die Harze häufig vegetabilische Gewebe (Cellulose) eingeschlossen enthalten, die schon zum Theil in Harz übergegangen sind. Daraus zieht man den Schluss, dass viele Harze, wie z. B. das Harz der Coniferen (Fichtenharz etc.), dann Copal durch allmähliche chemische Metamorphose aus den Zellmembranen ganzer Gewebe hervorgehen, wobei die Membranen der Holzzellen durch Desorganisation verflüssigt werden. Nach dieser Theorie sind die Harze, gleichwie die Gummiarten Umwandlungsprodukte der Cellulose.

Hofmeister gibt zwar zu, dass durch Harze und durch ätherische Oele die Wände der Zellen aufgelöst und verflüssigt werden können, und dass die Substanz der Zellmembranen mit in die Masse der Harze übergehen kann, aber deshalb brauchen nach seiner Ansicht die Harze nicht aus den Zellhäuten zu entstehen.

Prof. Wiesner in Wien, der sich viel mit der Entstehungsweise der Harze beschäftigt hat, kommt auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Schluss, dass Harze nicht nur aus Zellsubstanz, sondern auch direkt oder indirekt aus den Stärkekörnchen des Zellinhaltes durch chemische Metamorphose gebildet werden können.[1]) Er vermuthet, dass in der Rinde der Abietineen stets die Stärkekörner, dagegen im Splinte die Zellwand das Hauptmaterial zur Harzbildung liefern.

Jedenfalls gehen weder Cellulose noch Stärkekörner unmittelbar in Harz über, beide Stoffe werden erst in andere Substanzen umgesetzt, bevor sie Harz bilden. Sowohl die Harze, welche aus Stärkekörnchen hervorgehen, als auch jene, die aus Zellmembranen entstehen, enthalten Gerbstoff, be-

[1]) I. Wiesner, die technisch verwendeten Gummiarten, Harze und Balsame. Erlangen, Ferd. Enke, 1869; dann Sitzungsberichte der k. k. Akademie der Wiss., Bd. 51.

vor sie zu Harz werden. Wiesner nimmt deshalb an, dass für eine Reihe von Harzen der Gerbstoff das Zwischenglied oder eines der Zwischenglieder ist, welches die Harze mit den Kohlenhydraten verbindet.

Franchimont folgert aus einer Reihe von Beobachtungen,[1]) dass die Harze im Allgemeinen nicht der Desorganisation von Cellulose oder der Umbildung von Stärkemehl ihre Entstehung verdanken, sondern dass sie durch Einwirkung der Luft aus einer Substanz gebildet werden, die bei der Spaltung von Glycosiden oder Gerbsäuren entsteht.

Die Chemiker bestreiten die Bildung der Harze aus Kohlenhydraten, weil man noch keine direkten, experimentellen Nachweise dafür hat. Sie halten die Harze für Stoffe, welche aus ätherischen Oelen durch Oxydation entstehen. In der That verdicken sich alle ätherischen Oele an der atmosphärischen Luft unter Sauerstoffaufnahme und gehen endlich in harzähnliche feste Stoffe über. Auch sind die meisten Harze im Pflanzenkörper mit ätherischen Oelen gemengt. Aus diesem Grunde nehmen viele Chemiker, vor Allem H. Hlasiwetz, der sich lange Zeit mit dem chemischen Verhalten der Harze beschäftigte, an, dass verschiedene Harze (Fichtenharz, Mastix, Weihrauch, Dammar, Sandarak etc.) ihren Ursprung der langsamen Oxydation verschiedener Kohlenwasserstoffe (Terpene von der Formel $C_{10}H_{16}$) verdanken. Man kann sich dieselben nach der Gleichung:

$$2\,C_{10}H_{16} + 3\,O = C_{20}H_{30}O_2 + H_2O$$

entstanden denken.

Terpentinöl ($C_{10}H_{16}$) verwandelt sich durch langsame Oxydation in Terpentin, d. h. in ein Gemenge von Harz und Terpentinöl.

Jedenfalls aber gehen nicht alle Harze aus ätherischen Oelen hervor. Manche werden vielleicht aus Aldehyden durch Oxydation gebildet. Das Bittermandelöl (Benzaldehyd) liefert z. B. durch Oxydation ein der Benzoë sehr ähnliches Harz.

So viel scheint gewiss zu sein, dass nicht alle Harze auf gleiche Weise entstehen; die verschiedenen chemischen Gruppen angehörigen Harze verdanken wohl verschiedenen chemischen Processen ihre Entstehung, und es können wahrscheinlich verschiedenartige Pflanzenbestandtheile Material zu ihrer Bildung liefern.

Dass bei ihrer Erzeugung Wärme und Licht eine grosse Rolle spielen, ergibt sich aus der Thatsache, dass in südlichen Ländern weit mehr Harz producirt wird als in nördlichen; dass ferner in unseren Breiten die freistehenden und die Randbäume, dann die Stämme auf südlichen

[1]) Flora 1871, No. 15.

Gehängen mehr Harz liefern, als die Bäume in geschlossenem Bestande oder auf Nordabhängen; dass endlich in warmen Sommern die Harzerzeugung grösser ist als in kalten Sommern.

Gut ernährte Bäume auf kräftigem, frischem Boden mit starker Beastung liefern mehr Harz, als schlecht ernährte oder schlecht bekronte in gedrängtem Bestande. Alle diese Erfahrungen deuten darauf hin, dass die Stärkeproduktion in den Nadeln in einer gewissenBeziehung zur Harzerzeugung und Harzmenge steht.

Fast allgemein gelten die Harze als Auswurfstoffe (Sekrete), d. h. als Endprodukte des Stoffwechsels, die für das Leben der Pflanze keine Bedeutung mehr haben und im Baume keine weitere Verwendung finden. Dadurch erklärt sich, warum Harznutzungen keinen nennenswerthen Einfluss auf den Zuwachs, überhaupt auf die Wachsthumsverhältnisse der Bäume haben. Aber trotzdem ist Harznutzung in hohem Grade schädlich, weil durch die Verwundung der Stämme der Zutritt der Pilzsporen erleichtert und in Folge dessen eine frühzeitige Fäulniss derselben herbeigeführt wird. Stark geharzte Bestände leiden deshalb auch weit mehr durch Wind-, Schnee-, Eisbruch etc., als nicht geharzte desselben Standortes. Dazu kommt noch, dass durch die Verunstaltung der unteren Stammtheile eine Entwerthung der Stämme als Nutzholz bewirkt wird.

Man will schon mehrfach, namentlich bei der Schwarzkiefer, gefunden haben, dass die Harzung Einfluss auf die Grösse der Zapfen und Samen habe. Die Samen sollen an Grösse und Gewicht verlieren.

Diese Beobachtungen sowohl, wie die oft ausgesprochene Ansicht, dass geharzte Stämme vom Borkenkäfer mehr bedroht sind, als nicht geharzte, bedürfen noch weiterer Bestätigung.

Erkennung der Harze in Pflanzentheilen. Legt man die betreffenden Pflanzentheile mehrere Tage in eine gesättigte wässerige Lösung von essigsaurem Kupfer und wäscht nachher sorgfältig aus, so ist das Harz an den Durchschnitten so präparirter Pflanzentheile unter dem Mikroskope sehr deutlich an der smaragdgrünen Farbe der gebildeten Kupferverbindung zu erkennen.

Verwendung der Harze. Verschiedene Harze finden in der Technik, Industrie und Medicin Anwendung. Die meisten dienen zur Anfertigung von Harzfirnissen (Lackfirnissen): Auflösungen gewisser Harze in Weingeist (Weingeistfirnisse), oder in Terpentinöl (Terpentinölfirnisse), oder in fetten trocknenden Oelen (fette Lackfirnisse), die auf die zu firnissenden Gegenstände aufgestrichen, bald zu einer harten glänzenden Masse eintrocknen. Einige Harze finden zur Bereitung von Kitten, zur Siegellackfabrikation, zur Darstellung

von Harzseifen Anwendung. Verschiedene Harze werden in der Arzneikunde zur Bereitung von Tinkturen, Pflastern, Salben verwendet.

Wo Harze billig sind, kann man sie auch zur Erzeugung von Leuchtgas verwenden, das Steinkohlengas an Leuchtkraft übertrifft.

Eintheilung der Harze. Nach ihren Gemengtheilen theilt man die Harze in 3 Gruppen ein:

1. Balsame oder flüssige Harze (Weichharze), welche neben festem Harz eine bedeutende Menge ätherischen Oels enthalten. Es sind Gemenge oder Lösungen von Harzen in ätherischen Oelen und bilden dickflüssige, zähflüssige oder syrupdicke Körper von starkem Geruch und Geschmack. Durch längeres Liegen an der Luft werden sie hart und gehen in Hartharze über, indem das ätherische Oel theils verdunstet, theils durch Sauerstoffaufnahme allmählich in festes Harz sich umwandelt. Durch Destillation mit Wasser lässt sich das ätherische Oel aus den Balsamen oder flüssigen Harzen abscheiden, während das feste Harz im Rückstand bleibt.
2. Eigentliche oder gewöhnliche Harze (Hartharze), welche bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder weniger hart und spröde sind.
3. Gummiharze oder Schleimharze, Gemenge von Harzen mit mehr oder weniger Gummi oder Pflanzenschleim und einem ätherischen Oele, das ihnen starken Geruch ertheilt, sie auch weicher macht als die eigentlichen Harze. Sonst gleichen sie äusserlich den eigentlichen Harzen, bilden aber meist undurchsichtige Massen. Beim Behandeln mit Alkohol löst sich das Harz und das flüchtige Oel auf, während das Gummi ungelöst zurückbleibt; auch durch Wasser lässt sich Gummi und Pflanzenschleim ausziehen und vom Harz trennen.

Specielle Beschreibung der wichtigsten im Handel vorkommenden Pflanzenharze.

I. Balsame oder flüssige Harze.

1. **Terpentin.** So nennt man die aus der Rinde der Nadelhölzer ausfliessende dickflüssige Masse, welche aus einem Gemenge oder aus einer Lösung von festem Harz (Colophonium) und flüchtigem Terpentinöl besteht. Er wird in grosser Menge aus den Nadelbäumen gewonnen und besitzt je nach Abstammung besondere Eigenschaften.

Den grössten Theil des ausfliessenden Terpentins lässt man am Stamme

zu Fichtenharz erhärten, einen andern Theil verwendet man zur sofortigen Darstellung von Terpentinöl, Colophonium, Schwarzpech und anderen Harzprodukten, so dass nur ein verhältnissmässig kleiner Theil desselben als solcher in den Handel gebracht wird.

Zur Gewinnung desselben werden in Europa und Nordamerika folgende Nadelbäume benutzt:

a. Die Fichte, Abies excelsa, wird in mehreren Waldungen Deutschlands (Thüringerwald, Schwarzwald, Fichtelgebirge) und in Böhmen der Harzung unterworfen;

b. die Weisstanne, Abies pectinata, im Elsass, in der Schweiz und in Tyrol;

c. die Schwarzföhre, Pinus nigrica (= Pinus austriaca), in Niederösterreich, besonders in der Umgegend von Wien (Mödling, Guttenstein, Baden), dann in einigen Gegenden Frankreichs;

d. die gemeine Kiefer oder Föhre, Pin. sylvestris, in Galizien und ausnahmsweise in Deutschland;

e. die Lärche, Larix europaea, in Südtyrol (um Bozen, Meran, Trient), in Steiermark und in den französischen und italienischen Alpen;

f. die Seekiefer oder Strandkiefer, Pin. maritima, im südwestlichen Frankreich und in Portugal;

g. die Weymouthskiefer, Pin. strobus, die Balsamtanne, Abies balsamea (unserer Weisstanne sehr ähnlich) und Pin. resinosa im nördlichen Nordamerika, Pin. Taeda und Pin. palustris (= Pin. australis) im südlichen Nordamerika. Die Hauptmasse des amerikanischen Terpentins wird von Carolina bis Florida aus Pin. australis gewonnen.

In Deutschland ist die Harznutzung nur noch unbedeutend, da durch die Concurrenz des russischen und amerikanischen Harzes die Preise sehr gedrückt sind. Man betreibt dieses forstliche Gewerbe noch im Thüringerwalde, Schwarzwalde, bayerischen Walde, im Fichtelgebirge und in den Alpenforsten.[1]) Viel stärker ist die Harznutzung in Oesterreich, speciell in Niederösterreich (Wiener Wald), in Steiermark, in Böhmen und im südlichen Tyrol, vorzüglich um Bozen, Meran nnd Trient.

Nach der Natur der Nadelbäume und nach Ländern ist die Gewinnungsart des Terpentins verschieden.

---

[1]) Das Harzquantum, welches in Bayern in den letzten Decennien jährlich gewonnen wurde, hat beiläufig einen Werth von 10 000 Mark.

Bei der Fichte werden in haubaren oder in angehend haubaren Beständen, 15—20 Jahre vor dem Abtrieb, die Stämme an mehreren (anfangs zwei, später vier) Stellen „angerissen", d. h. es werden am unteren Theile des Stamms mit einem gekrümmten Messer (Harzscharrer) durch scharfe Schnitte 3—6 cm breite und 1—1.5 m lange, vertikal laufende Rindenstreifen bis auf das Holz abgehoben und der Splint streifenweise blossgelegt. Aus den Wundflächen („Lachen") fliesst den ganzen Sommer über Terpentin aus, der im zweiten Sommer so weit erhärtet ist, dass er als „Fichtenharz" (Rohharz) abgescharrt werden kann.

80—100jährige Fichten liefern im Thüringerwalde pro Hektar durchschnittlich 30 kg Rohharz und 43 kg Flussharz (Terpentin).

Bei der niederösterreichischen Methode der Terpentingewinnung aus der Schwarzföhre wird 10—18 Jahre vor der Fällung etwa einen Fuss über dem Boden in den Stamm eine napfförmige Höhlung (Grandel) eingehauen, in welcher sich das abfliessende Harz ansammelt. Unmittelbar über dem Grandel wird die Rinde und der äussere Splint des Baumes in einer Breite von $^1/_3$ bis $^2/_3$ des ganzen Stammumfanges und einer Höhe von etwa 40 cm abgeschält und die Wunde (Lache) später jährlich um 40 cm nach oben erweitert. Damit das aus der breiten Wundfläche austretende Harz dem Grandel zugeführt wird, werden auf der Oberfläche der Wunde von beiden Seiten schief gegen die Mitte zulaufende Einschnitte gemacht, oder auch platte Holzspäne in schiefer Richtung in die letztere eingelegt. Alle 2—3 Wochen wird der im Grandel sich sammelnde flüssige Terpentin ausgestochen und das auf der Wundfläche (Lache) verhärtete Harz im Herbste abgescharrt.

Eine Schwarzkiefer liefert per Jahr 2.5 bis 4.5 kg Terpentin.

Bei der Lärche geschieht die Gewinnung des Terpentins (in Südtyrol, Steiermark, in den italienischen Alpen) in der Weise, dass der Stamm im Frühjahr etwa 0.3 m über dem Boden mit einem Bohrer von circa 2.5 cm Durchmesser bis an den Kern angebohrt und so der Harzfluss veranlasst wird. Das Bohrloch wird entweder nach Aussen oder gegen den Kern zu abfallend hergestellt. Im ersteren Falle wird an der Aussenseite des Bohrloches mittelst eines Holzspahns eine Rinne angebracht, über welche der Terpentin in vorgelegte, meist aus Fichtenrinde erzeugte Gefässe fliesst; in letzterem Falle wird das Bohrloch während der ganzen Vegetationsperiode durch einen eingetriebenen Zapfen verschlossen gehalten und der sich daselbst ansammelnde Terpentin im Herbste mit einem eigens hierzu geformten Löffel ausgeschöpft. Nach Beendigung der Arbeit wird das Bohrloch wieder verschlossen. Eine starke Lärche liefert jährlich höchstens 1.5 bis 2.0 kg Terpentin, im grossen Durchschnitt sind 50—100 Stämme nothwendig, um einen Centner Lärchen-Terpentin zu gewinnen.

Die an und für sich harzarme Weisstanne ist in einigen Gegenden (Elsass) so reich an Terpentin, dass sich derselbe in sog. Harzbeulen der Rinde, welche sich über die Stammoberfläche erheben, in grösseren Quantitäten anhäuft. Werden diese geöffnet, so fliesst der Terpentin aus, der in Gefässen gesammelt wird.

Die französische Methode der Terpentingewinnung aus der Strandkiefer hat viele Aehnlichkeit mit jener bei der Schwarzkiefer. Man löst im April knapp über dem Boden einen Streifen am Stamme ab, welcher in concaver Wölbung einige Jahrringe tief in das junge Holz eingreift und eine Höhe von 0.5 bis 0.8 m besitzt. Im zweiten Jahre der Harzung wird der ersten Wunde diametral

gegenüber eine zweite Lache gezogen, im 3. und 4. Jahre zieht man Lachen an jenen Stellen des Stammes, welche zwischen den Wunden des ersten und zweiten Jahres liegen.

Den aus der frischen Wundfläche ausfliessenden Terpentin sammelte man früher in einer am Fusse des Baumes eingehauenen Vertiefung, in neuerer Zeit wird er in glasirten Thongeschirren aufgefangen, die am Baume mit einem Nagel befestigt sind, und die stets unmittelbar unter der frischen Wunde angebracht werden. Durch Zinkblechstreifen, welche in die Lachen schief eingelegt sind, gibt man dem ausfliessenden Terpentin die Richtung nach dem Gefässe. Sowohl die Lachen als die Thongeschirre überdeckt man zum Schutze gegen Regen und Sonne mit dünnen Brettchen.

In Nordamerika wird Terpentin aus den oben erwähnten Pinusarten in ähnlicher Weise gewonnen, wie in Niederösterreich aus der Schwarzföhre.

Eigenschaften der Terpentine. Die Terpentine sind mehr oder minder dickflüssige, sehr klebrige Balsame von starkem, eigenthümlichem, aromatischem Geruche und bitterlich brennendem Geschmacke. Sie lösen sich meistens in Alkohol schwierig auf, leichter in Aether, in Benzol und ätherischen Oelen. Die feineren Sorten (venetianischer, Strassburger Terpentin und Canadabalsam) sind vollkommen durchsichtig und klar oder nur schwach getrübt, während die gemeinen Terpentine durch ausgeschiedene krystallinische Abietinsäure trübe erscheinen und gelblichgrau oder graugelb gefärbt sind. Entzündet brennen sie mit heller russender Flamme.

Die bekanntesten Terpentin-Sorten des Handels sind:

a. Gemeiner Terpentin, wird in Deutschland aus der Fichte, in Niederösterreich aus der Schwarzkiefer, in Nordamerika vorzugsweise aus Pin. australis gewonnen. Er besteht aus einem Gemenge mehrerer Harze mit Terpentinöl, ist mehr oder weniger dickflüssig (honigdick) und klebrig, von graugelber Farbe, riecht eigenthümlich aromatisch, hat bitteren Geschmack und ist trübe. Die amerikanischen Terpentine haben einen widerlichen Beigeruch.

Der Geruch rührt von beigemengtem Terpentinöl, die Trübung entweder von fein vertheilten Wassertröpfchen oder von ausgeschiedener krystallisirter Abietinsäure ($C_{44} H_{64} O_5$) her, die man im Polarisations-Mikroskope leicht an ihrer wetzsteinartigen Form erkennen kann. Beim Ausfliessen aus dem Baume ist der gemeine Terpentin ganz klar, er wird jedoch nach einiger Zeit trübe und undurchsichtig. Diese Veränderung wird dadurch hervorgerufen, dass ein Bestandtheil des Terpentines, die Abietinsäure, sich krystallinisch ausscheidet und die Masse undurchsichtig macht.

In luftdicht verschlossenen Gefässen aufbewahrt, bleibt Terpentin unverändert, der Luft ausgesetzt, wie es z. B. an Baumstämmen der Fall ist,

geht er allmählich in festes Harz über, indem ein Theil des Terpentinöls sich verflüchtigt, ein anderer Theil durch Oxydation verharzt.

Der Terpentinölgehalt ist sehr verschieden und schwankt zwischen 8 bis 33 %. Die ölarmen Sorten (mit 8 —15 % Terpentinöl) sind trüber und dickflüssiger und enthalten mehr krystallinische Abietinsäure, als die ölreichen mit 20—33 % Terpentinöl. Sehr reich an Terpentinöl ist der Terpentin der Schwarzkiefer. 100 kg Schwarzföhren-Rohharz liefern 14 bis 20 kg Terpentinöl und circa 60 kg Harz (Colophonium).

b. Venetianischer Terpentin (Lärchenterpentin), kam früher über Venedig in den Handel. Er wird im südlichen Tyrol, in Steiermark, in den französischen und italienischen Alpen auf obige Weise aus Lärchen gewonnen, ist blass-gelb, klar und durchsichtig oder schwach getrübt, dünnflüssig und hat einen angenehmen, an Muskatnuss erinnernden Geruch.

c. Strassburger Terpentin, im Elsass aus der Weisstanne gewonnen, gehört zu den feineren Sorten; er ist klar, dünnflüssig und von angenehmem, citronenartigem Geruche.

Viel Aehnlichkeit mit dem Strassburger hat der französische Terpentin, der im südlichen Frankreich aus der Seekiefer gewonnen wird.

d. Canadischer Terpentin oder Canadabalsam, wird in Nordamerika aus der Balsamtanne (Abies balsamea) gewonnen. Es ist die feinste Terpentinsorte, sets völlig klar und farblos, von angenehmem balsamischem Geruche, bitterem aromatischem Geschmacke, und zeichnet sich durch starkes Lichtbrechungsvermögen aus. Er wird zu optischen Zwecken und zum Einschliessen mikroskopischer Präparate benutzt.

e. Ungarischer Terpentin (ungarischer Balsam), stammt von der in den Alpen vorkommenden Krummholzkiefer (Pin. Pumilio), fliesst beim Anschneiden der Zweigspitzen aus und wird in Flaschen aufgefangen. Er ist dünnflüssig, hell und von aromatischem Geruche, kommt aber im Handel nicht mehr vor.

Die Terpentine finden verschiedene Anwendung; man benutzt sie zur Gewinnung von Terpentinöl und verschiedener Harzprodukte (Fichtenharz, Brauerpech, Colophonium etc.); ferner dienen sie zur Bereitung von Firnissen, Lacken, Siegellack, von Salben und Pflastern. Die feineren Sorten (venetianischer und Strassburger Terpentin) werden in der Medicin gebraucht.

Balsame aus heissen Ländern:

2. **Copaivabalsam**, stammt von zahlreichen, in den Wäldern von Peru, Brasilien, Mexiko und auf den Antillen einheimischen Bäumen (Copaifera-Arten). Er hat seinen Hauptsitz im Holze, und wird durch Anhauen desselben oder aus Bohrlöchern gewonnen.

Es ist ein dünnflüssiger Balsam von der Consistenz der fetten Oele, hat hellgelbe Farbe, besitzt einen eigenthümlichen aromatischen, unangenehmen Geruch,

bitterlich-scharfen Geschmack und mischt sich mit absolutem Alkohol vollständig. Er besteht aus einem Gemenge eines Harzes mit einer krystallisirbaren Harzsäure, der Copaivasäure, $C_{20}H_{30}O_2$, und einem ätherischen Oele von der Zusammensetzung des Terpentinöls. Man gebraucht ihn zur Darstellung von Lackfirnissen, dann als Heilmittel bei Krankheiten der Harnröhre.

3) **Peruvianischer Balsam** oder **Perubalsam**, stammt von einem in Südamerika auf der Balsamküste San Salvador einheimischen Baume (Myroxylon sonatense), der grosse Wälder bildet. Die Gewinnung des Balsams geschieht auf eine ganz eigenthümliche Weise. Nach dem Ende der Regenzeit werden die Stämme in vertikaler Richtung theilweise entrindet und die Wundstellen des Baumes mit Zeuglappen bedeckt, bis sie mit Balsam vollgesaugt sind. Die Lappen werden sodann in irdenen, zum grössten Theile mit Wasser angefüllten Gefässen ausgekocht, wobei der Balsam als syrupdicke Flüssigkeit sich am Boden ansammelt. Die Balsamgewinnung dauert vom December bis Mai.[1])

Der im Handel vorkommende Perubalsam ist von dunkelbrauner Farbe, besitzt Syrupconsistenz, hat einen angenehmen, vanillenartigen Geruch und findet in den Parfümerien ausgedehnte Anwendung.

Er enthält kein ätherisches Oel, sondern besteht aus Zimmtsäure, Zimmtsäure-Benzyläther (Cinnameïn) und mehreren Harzen, die ungenügend untersucht sind.

4) **Tolubalsam** stammt von Myrospermum toluiferum, einem im nordwestlichen Südamerika einheimischen Baume, aus dem er durch Anbohren gewonnen wird. Er ist im frischen Zustande hellgelb und dünnflüssig, wird aber bald dunkler und erhärtet zu einer halbweichen Masse von angenehmem, aromatischem Geruche.

Er besteht aus einem zu den Terpenen zählenden ätherischen Oele, Tolen: $C_{10}H_{16}$, dann aus Zimmtsäure, Benzoësäure und mehreren Harzen, die noch nicht näher studirt sind.

5) **Storax**, findet sich in der Rinde des Storaxbaumes (Liquidambar orientale), eines im südlichen Kleinasien und nördlichen Syrien (auf Rhodus und Cypern) vorkommenden Baumes, der viel Aehnlichkeit mit der Platane hat und grosse Wälder bildet. Die von der Borke befreite Rinde wird vom Stamme abgelöst und der Balsam durch Ausschmelzen in warmem Wasser gewonnen.

Dieser flüssige Storax bildet eine graubraune breiartige Masse von starkem vanilleartigem Geruch, die mit der Zeit hart wird (gekörnter Storax).

Er besteht aus Styrol, Styracin, Zimmtsäure und nicht näher bekannten Harzen; dient zu Ofenlack, Räucherkerzchen u. dergl.

II. Eigentliche Harze (Hartharze).

1. Harze und Harzprodukte aus unseren Nadelwäldern.

Fichtenharz, gemeines Harz oder **Rohharz.** An den zur Terpentingewinnung benutzten Nadelholzstämmen erhärtet nach und nach ein grosser Theil des ausfliessenden Terpentins theils durch Verflüchtigung, theils durch Oxydation des Terpentinöls und geht in festes Harz über.

---

[1]) Wiesner, die Rohstoffe des Pflanzenreiches. Leipzig, 1873.

Dieses halbweiche bis harte, weisse oder gelbliche Harz von terpentinartigem Geruch und bitterem Geschmack wird mit Scharreisen von den Wundstellen abgescharrt und kommt als Rohharz oder Fichtenharz in den Handel.[1]) Es unterscheidet sich vom Terpentin nur durch den geringeren Gehalt an Terpentinöl. In der Regel ist dieses aus den Nadelholzwäldern gebrachte Rohharz durch Holzsplitter, Rindenstückchen, Nadeln u. dergl. verunreinigt. Um es zu reinigen, wird es bei gelindem Feuer geschmolzen, durch Stroh filtrirt und in Fässern erkalten gelassen. Dieses gereinigte Fichtenharz heisst weisses Harz. Schmilzt man dieses so lange, bis es sich bräunt, so erhält man das burgundische Pech oder Burgunderharz.

Destillirt man Terpentin mit Wasser, um das Terpentinöl zu gewinnen, so bleibt als Rückstand sog. gekochter Terpentin oder gelbes Harz. Es ist durchscheinend, spröde, von mattgelber Farbe, hat nur wenig Geruch und Geschmack, wird an der Luft dunkler, zeichnet sich durch grosse Klebrigkeit aus, und wird zur Bereitung von Pflastern verwendet.

Als Weisspech oder Wasserharz kommt ein Produkt im Handel vor, welches durch Kochen von Rohharz mit Wasser und durch länger andauerndes Einrühren von Wasser in das geschmolzene Harz gewonnen wird. Es ist eine weissliche oder blassgelbe, poröse Masse von schwachem Terpentingeruch.

Destillirt man Terpentin ohne Zusatz von Wasser, oder wird gekochter Terpentin bei gelindem Feuer so lange geschmolzen, bis alles Wasser und ätherisches Oel verflüchtigt ist und die Masse klar und durchsichtig erscheint, so erhält man nach dem Erkalten das Colophonium oder Geigenharz, eine spröde, glasglänzende, durchsichtige bis durchscheinende, gelbliche bis gelblichbraune, beinahe geschmacklose Masse, die beim Entzünden mit hellleuchtender Flamme brennt, in Alkohol, Aether, flüchtigen Oelen, Benzol leicht löslich ist und beim Kochen mit Kali- oder Natronlauge sich ohne Zersetzung zu löslichen Salzen (Harzseifen) verbindet.

Grosse Quantitäten von Colophonium kommen aus den Waldungen Nordamerika's unter dem Namen „amerikanisches Harz“ zu uns.[2])

---

[1]) Das feste Harz, welches sich an den Wundflächen der Strandkiefer durch Erstarrung bildet, kommt als Galipot in den Handel. Das an den Wundflächen der Schwarzföhre erstarrende Harz bildet das Scherrharz der österr. Fabrikanten.

[2]) Im Deutschen Reiche betrug im Jahre 1879

die Einfuhr von Colophonium . . .	1 011 587	Ctr.;
„ Ausfuhr „ „ . . .	64 761	„
„ Einfuhr anderer Harze	225 574	„
„ Ausfuhr „ „	130 690	„

Bis in die neuere Zeit hielt man das Harz des Terpentins, das Colophonium, für ein Gemenge von 2 isomeren Harzsäuren, der Sylvinsäure und Pininsäure, deren Zusammensetzung durch die Formel $C_{40}H_{60}O_4$ ausgedrückt wurde.

Nach neueren Untersuchungen von Maly soll aber im Terpentin, Fichtenharz und Colophonium nur eine Säure enthalten sein, die Abietinsäure (oder Sylvinsäure), welche in den Harzbäumen im wasserfreien Zustande, als amorphes Abietinsäure-Anhydrid ($C_{44}H_{62}O_4$) vorkommt. An der Luft geht dieses Anhydrid durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser leicht in die krystallinische Abietinsäure (Abietinsäurehydrat) $C_{44}H_{64}O_5$ über, worauf das Trübwerden des gemeinen Terpentins an der Luft beruht. Durh Erhitzen (beim Schmelzen) des gemeinen Harzes, also bei der Bildung des Colophoniums, verliert die krystallisirte Abietinsäure ein Molecül Wasser (H_2O) und geht in amorphes Anhydrid über. Auf dieser Umwandlung der krystallinischen Abietinsäure in amorphes Abietinsäure-Anhydrid beruht das allmähliche Klarwerden des geschmolzenen Fichtenharzes und die Darstellung des Colophoniums. Der trübe gemeine Terpentin und das Fichtenharz enthalten krystallinische Abietinsäure, Colophonium hingegen das amorphe Anhydrid derselben.

Die Abietinsäure (Sylvinsäure) lässt sich aus Colophonium dadurch abscheiden, dass man es mehrere Tage mit wasserhaltigem (höchstens 70procentigem) Alkohol digerirt, die Lösung filtrirt und zum Filtrat Wasser zusetzt, bis eine schwache, bleibende Trübung eintritt. Nach einigen Stunden scheidet sich dann die Abietinsäure in kleinen Krystallen ab.

Colophonium findet vielfache Anwendung zur Darstellung von Firnissen und Lacken, zur Bereitung der Harzseife (mit Soda und Harz), die täglich in Tausenden von Centnern mit etwas Alaun zum Leimen des Papiers verwendet wird; zum Bestreichen der Violinbogen, zur Bereitung des Brauerpechs[1]) und Flaschenlacks.

Wird Colophonium der trocknen Destillation unterworfen, so destillirt zuerst ein leichtes Harzöl mit etwas essigsäurehaltigem Wasser über, dann erhält man das schwere Harzöl von gelblichgrüner Farbe, das zur Bereitung von Wagenfett dient, während im Destillationsapparat ein schwarzes Pech (Colophoniumpech) zurückbleibt, das zur Bereitung des schwarzen Schusterpeches Verwendung findet.[2])

Durch trockene Destillation harzreicher Wurzelstöcke der Kiefer und Fichte, sowie der harzreichen Nadelhölzer bei gelinder Hitze, erhält man zuerst einen gelblichen, dünnflüssigen Balsam, sog. weissen Theer, später einen dickflüssigen,

---

[1]) Brauerpech (Fasspech) ist eine ordinäre, weichere, matte oder beinahe fettglänzende trübe Sorte von Colophonium, die nicht bis zum völligen Klarwerden geschmolzen wurde; es kann aber auch durch Zusammenschmelzen von Fichtenharz und Colophonium bereitet werden. Es ist von leberbrauner, ins Röthliche spielender Farbe, hat einen angenehmen aromatischen Geruch und bitterlichen Geschmack. Man verwendet es zum Auspichen der Bierfässer.

[2]) Schwarzes Wagenfett wird durch Zusammenschmelzen von Colophoniumpech mit Holztheerpech und Einrühren von schwerem Harzöl erhalten. Zur Erzeugung des schwarzen Schusterpeches schmilzt man dunkles Colophoniumpech und Holztheerpech zusammen.

schwarzbraunen, harzreichen, höchst unangenehm brenzlich riechenden **schwarzen Theer**.

Der dünnflüssige **weisse Theer** ist reich an einem flüchtigen Oele, das durch Destillation gewonnen wird und unter dem Namen **Kienöl** im Handel vorkommt. Der Rückstand besteht aus sog. **weissem Pech**, das sich wenig vom gelben Harz unterscheidet und mit Colophonium und Fichtenharz zusammengeschmolzen zur Bereitung des **Brauerpechs** verwendet wird.

Der dickflüssige **schwarze Theer** liefert durch Destillation ein schweres, blaugrünes, dickes Oel, das in Verbindung mit Talg zur Darstellung von **Wagenfett** benutzt wird. Als Rückstand bleibt eine feste, glänzende, schwarzbraune Masse, das **schwarze Pech** oder **Schiffspech**, welches leicht erweicht.

Aus den Harzabfällen wird durch unvollkommene Verbrennung in besonderen Oefen der **Kienruss**, eine lockere, sehr leichte und fein zertheilte, eigenthümlich riechende Kohle erhalten.

In einigen Gegenden wird die trockene Destillation der harzreichen Wurzelstöcke auf eine sehr einfache Weise dadurch vorgenommen, dass man sie in Kohlenmeilern ausschwelt und in einer unter dem Meiler angebrachten Grube das durch die Hitze ausgeschmolzene Harz und Terpentinöl ansammelt, die einen sehr unangenehmen, brenzlichen Geruch besitzen.

An die Harze und Harzprodukte der Nadelhölzer schliessen sich noch einige Harze an, die in einheimischen Gewächsen vorkommen, in Alkohol löslich sind, sich durch Extraktion daraus darstellen lassen, aber keine technische Verwendung finden.

In der weissen lederartigen Aussenrinde (Korkschichte) der **Birke** (Betula alba) ist in grösserer Menge ein harzähnlicher Körper enthalten, der den Namen **Betulin** erhielt, und der die weisse Farbe des Birkenkorks bedingt. Die dünnwandigen Korkzellen sind mit dem feinen weissen Mehl von Betulin ganz erfüllt. Für die Birke hat dieses Harz grosse Bedeutung, indem es ein ausgezeichnetes Schutzmittel gegen Parasiten und Epiphyten bildet.

Wird getrocknete Birkenrinde zuerst mit kochendem Wasser ausgezogen, dann getrocknet und mit Weingeist gekocht, so scheidet sich beim Erkalten des Filtrats das Betulin aus. Es bildet weisse Flocken, ist ohne Geruch und Geschmack, löst sich nicht in Wasser, aber in heissem Weingeist und Aether auf.

Erwähnenswerth ist noch das **Harz der Pappelknospen** (Populus nigra) und das **Epheuharz**, ein Gummiharz, welches aus altem Epheustrauch (Hedera helix) von selbst oder aus künstlich gemachten Einschnitten ausfliesst.

2. *Harze aus Wäldern tropischer Länder.*

Alle anderen im Handel vorkommenden Harze stammen aus Wäldern heisser Länder. Da es für den Forstmann Interesse hat, wenigstens die wichtigsten **ausländischen Harze** des Handels kennen zu lernen, so wollen wir sie hier kurz beschreiben.

Benzoë, das Harz des in Indien, auf Sumatra, Java und Borneo verbreiteten Benzoëbaumes (Benzoin officinale), aus welchem es durch Einschnitte in die Rinde gewonnen wird.

Es kommt theils in kleinen rundlichen, aussen röthlichgelben, innen milchweissen Stückchen (in Thränen), theils in grossen braunen oder grauröthlichen Massen im Handel vor, ist an den Kanten durchscheinend, verbreitet besonders beim Erwärmen einen sehr angenehmen, vanilleartigen Geruch und ist in Alkohol leicht auflöslich (Benzoëtinktur).

Es enthält neben verschiedenen, in Alkohol löslichen Harzen noch 12—20 % Benzoësäure (S. 394) und in der Regel auch Zimmtsäure.

Seines Geruches wegen benutzt man dieses Harz zur Herstellung wohlriechender Essenzen und Räuchermittel. Ferner dient es zur Darstellung von Benzoësäure und Anilinblau.

Mastix, das Harz eines vorzugsweise auf der Insel Chios (bei Griechenland) wachsenden Baumes (Pistacia lentiscus), aus welchem es von selbst oder durch Einschnitte aus der Rinde ausfliesst. Ein Mastixbaum liefert jährlich im Mittel 8—10 Pfund Harz.

Es bildet gelbliche, mehr oder weniger trübe Körner, welche beim Kauen im Munde erweichen, schwachen angenehmen Geruch und bitterlichen aromatischen Geschmack besitzen.

Man benutzt dieses Harz zur Darstellung von Firnissen und Kitten für Porcellan und Glas, dann zu Zahnkitten.

Copal, ein für die Industrie höchst wichtiges Harz, das von sehr verschiedenen Bäumen stammt, die aber nur zum geringsten Theile bekannt sind. Man findet nämlich dieses Harz in grossen Mengen an den Ost- und Westküsten Afrikas in den jüngsten Erdschichten an Orten, wo gar keine Bäume und Wälder mehr stehen, wahrscheinlich gehörten aber diese Copalbäume der heutigen Vegetation an. Da viele Copalstücke das Ansehen von Rollsteinen haben, wie sie die Kieselsteine der Flussbette zeigen, so vermuthet Wiesner, dass die Copalbäume gar nicht an den Orten standen, wo jetzt die Harze gegraben werden, sondern tiefer im Lande vorkamen oder noch vorkommen, und dass die Copale durch die Flüsse und den Regen an den Küsten zusammengeschwemmt wurden. Das Harz wird dort von Negern aus dem Boden gegraben und in grossen Massen nach Europa und Nordamerika gebracht.

In Neuseeland kommt ein Baum vor (Dammara australis), der noch heute Copalharz (Kaurie-Copal) liefert; ebenso stammen die Copale Südamerika's durchweg von verschiedenen jetzt lebenden Bäumen ab. Mehrere Copale Südamerika's und der Kaurie-Copal von Australien finden sich zwar auch im Boden, sind aber von noch vorhandenen Bäumen abgeflossen (Hymenaea Courbaril, Hymmenaea admirabilis, Hym. stilbocarpa, Hym. verucosa).

Copalharz kommt in überaus verschiedenen Sorten im Handel vor (ostafrikanische, westafrikanische, südamerikanische, neuseeländische, indische Copale). Alle Copale sind im äusseren Ansehen dem Bernstein ähnlich, härter als alle anderen Harze und zeichnen sich durch hohen Schmelzpunkt (180—340° C.) aus. Ihr spec. Gewicht wechselt von 1.045—1.139. Sie bilden gelbe bis bräunliche, durchsichtige oder durchscheinende, meist geruch- und geschmacklose, stark glasglänzende Stücke von muschligem Bruche.

In Alkohol und Terpentinöl ist Copal schwierig löslich, leichter nach vorhergegangenem Schmelzen. In Aether quillt er zuerst auf und löst sich dann. Nach

A. Vogel's Versuchen ist Amylalkohol in der Wärme ein gutes Lösungsmittel für gepulverten Copal.[1])

Die Copale bestehen aus mehreren Harzen und kleinen Mengen ätherischer Oele. Ihr Kohlenstoffgehalt schwankt zwischen 79.35 und 80.66 %, ihr Wasserstoffgehalt zwischen 9.90 und 10.78 %, ihr Sauerstoffgehalt zwischen 8.77 und 10.40 %.

Man verwendet viel Copal zur Darstellung von Copallacken und Copalfirnissen, welche sehr ausgedehnte Anwendung finden (für Gemälde, zum Lackiren von Holz, Metallen, Leder, und besonders als Wagenlack), weil sie nach dem Trocknen glänzend hart und wenig veränderlich sind.

Dammarharz, das Harz verschiedener Bäume, namentlich eines auf den Molukken, auf Borneo, Java, Sumatra häufig vorkommenden Nadelbaumes, der Dammarfichte, Dammaria orientalis.

Diese Dammarfichten werden in gleicher Weise geharzt wie unsere Fichten.

Dammarharz ist farblos oder schwach gelblich gefärbt, durchsichtig bis durchscheinend, ohne Geruch und Geschmack, härter als Colophonium, doch weicher als Copal, und ist in Aether, Chloroform, Weingeist zum grössten Theil löslich. Gibt in Terpentinöl gelöst einen guten farblosen Gemäldefirniss.

Guajakharz, stammt von einem in Westindien einheimischen Baume (Guajacum officinale), aus welchem es theils von selbst ausschwitzt, oder durch Einschnitte in die Rinde, auch durch Ausschmelzen des Kernholzes über freiem Feuer, seltener durch Auskochen des zerkleinerten Holzes gewonnen wird.

Das zu Kegelkugeln verwendete Kernholz (lign. sanctum) enthält etwa 25 % Harz.

Es ist ein Gemenge verschiedener Harze mit Farbstoff, wenig Gummi, Unreinigkeiten etc., und bildet eine aussen blaugrüne, im Bruche braune Masse, die beim Erwärmen angenehm aromatisch riecht und in Alkohol löslich ist. Charakteristisch ist für dieses Harz, dass es sich durch Oxydation blau färbt.

Die alkoholische Lösung (Guajaktinktur) hat eine braune Farbe, wird aber an der Luft durch Oxydation allmählich grün oder bläulich. Sehr rasch färbt sich die Guajaktinktur (1 Theil Harz in 100 Theilen Weingeist von 60 % gelöst) blau durch Einwirkung oxydirender Substanzen, wie z. B. durch Ozon oder ozonhaltiges Terpentinöl, durch Chlor, salpetrige Säure, Salpetersäure, Chromsäure u. s. w. Guajaktinktur ist daher ein Erkennungsmittel für Ozon; das Harz wird in der Heilkunde benutzt.

Sandarac, ein Harz, das grösstentheils aus den nordwestafrikanischen Gebirgen, besonders von Algier in den Handel kommt, woselbst es theils freiwillig, theils nach erfolgten Einschnitten aus den Stämmen und Aesten der Callitris quadrivalvis (= Thuja articulata) ausfliesst. Es bildet weingelbe, durchsichtige, spröde Körner, riecht beim Erhitzen angenehm aromatisch und löst sich in Alkohol leicht auf.

Es wird zur Bereitung von Firnissen und zu Räucherpulver gebraucht; das Pulver dient als Radierpulver, um das Ausfliessen der Tinte an radirten Stellen auf Papier zu verhindern.

Gummilack, ein Harz, welches in Ostindien aus den jungen Zweigen verschiedener Bäume (Ficus indica und Ficus religiosa, Croton lacciferus u. a.) in Folge der Stiche des Weibchens der Lackschildlaus (Coccus lacca) ausfliesst, die Zweige umhüllt und das Insekt mit den Eiern einschliesst. Nach dem Erhärten

[1]) Bayer. Ind.- und Gewerbebl. 1881, S. 102.

der Harzkrusten und zum Theil nach dem Ausschlüpfen der neuen Insekten werden die mit dunkelrothem Harz krustenartig überzogenen Zweige abgebrochen und bilden den Stocklack (Stangenlack) des Handels, oder es werden die 3 bis 8 mm dicken Harzkrusten durch Klopfen von den Zweigen getrennt und kommen als Körnerlack in den Handel.

Die Gangesländer, ferner Siam, und Sumatra produciren den meisten Stock- und Körnerlack.

Wird dem Körnerlack der braunrothe Farbstoff durch Auskochen mit Wasser entzogen, das rückständige Harz geschmolzen, durch Säcke gepresst und in dünne Tafeln ausgegossen, so erhält man den Schellack des Handels, eine glasglänzende, spröde, durchscheinende, röthlichgelbe oder braunrothe Masse, die in Alkohol und in Kalilauge löslich ist. Sie besteht aus einem Gemenge zweier Harze mit etwas Wachs und Farbstoff.

Durch Zerstörung des Farbstoffs mit Chlor erhält man den gebleichten Schellack.

Eine Lösung von Schellack in Weingeist dient zum Poliren der Möbel, eine Lösung in kohlensaurem Natron wird zum Steifen der Hüte benutzt; die grösste Verwendung findet aber Schellack zur Fabrikation von Siegellack (ein Gemenge von Schellack mit Terpentin und einem Farbstoff: Zinnober oder Kohle).

Das als **Drachenblut** bekannte Harz stammt von Pflanzen verschiedener Familien. Das im europäischen Handel vorkommende Harz wird aus den Früchten einer Palme, Calamus Draco, gewonnen, die in Hinterindien, auf Sumatra und auf den Molukken vorkommt. Um das Harz zu gewinnen, werden die Früchte entweder über freiem Feuer erwärmt oder mit heissen Wasserdämpfen behandelt. Es bildet dunkelrothe undurchsichtige Massen von blutrothem Strich, löst sich in Weingeist und in Alkalien mit rother Farbe auf, besteht bis zu 90 % aus einem rothen harzartigen Farbstoff, und enthält ausserdem etwas Benzoësäure, Kalksalze und Zellstoff. Es dient zur Darstellung gefärbter Firnisse (rother Weingeistfirnisse), zur Politur von Möbeln und anderen Holzgegenständen.

Elemiharz kommt in verschiedenen Sorten, weich und terpentinartig, dann als festes Harz aus Centralamerika, Westindien und Südamerika in den Handel und wird von Bäumen aus der Familie der Amyrideen geliefert.

Die terpentinartigen Elemiharze haben eine gelblichgrüne Farbe, gewürzhaften, bitteren Geschmack und terpentinartigen Geruch; die festen Elemiharze sind gewöhnlich schmutziggelb bis braun, von aromatischem bitterem Geschmack und löslich in Weingeist.

Die Hauptmasse des Elemiharzes besteht aus einem Harz von krystallinischer Struktur, enthält ausserdem noch ein amorphes Harz und ein sauerstofffreies ätherisches Oel von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$.

Man benutzt Elemiharz in der Medicin und als Zusatz zu Firnissen, um die Sprödigkeit derselben zu verhindern.

3. *Fossile Harze von vorweltlichen Wäldern.*

Bernstein, ein fossiles Harz, das von untergegangenen Nadelhölzern (Pinusarten) der mittleren Tertiärzeit (Miocene) stammt, die zum Theil auch das Material zur Bildung von Braunkohlen geliefert haben.

Der Hauptfundort desselben ist der Braunkohlenthon an der preussischen Ostseeküste westlich von Königsberg. Von Königsberg bis Memel wird dieses Harz von der Ostsee ausgeworfen, theils in der Nähe der Küsten ausgegraben,

theils aus der See mit Netzen gefischt oder durch Taucher zu Tage gefördert. Die Bernsteingewinnung ist vom Staate verpachtet.[1]) Ausserdem findet sich Bernstein ziemlich häufig in Braunkohlenlagern als Begleiter bituminösen Holzes, seltener in Thonlagern. Die Bernsteinfundorte in Sicilien, Italien, Spanien, Frankreich, Belgien, Galizien und Sibirien liefern aber eine so geringe Ausbeute, dass sie gar nicht in Betracht kommen.

Der Bernstein besteht aus einem Gemenge von Bernsteinsäure, einem flüchtigen Oele und verschiedenen Harzen; er ist milchweiss, gelb, gelblichweiss oder auch rothgelb, mehr oder weniger durchsichtig, bisweilen auch trübe und milchig, wachsglänzend, hart und spröde. Durch Reiben auf Tuch wird er stark negativ elektrisch und brennt entzündet mit leuchtender Flamme unter Verbreitung eines angenehmen Geruches. Das spec. Gewicht desselben ist 1.0—1.10. In Alkohol, Aether, ätherischen Oelen löst er sich nur theilweise auf; wird er aber geschmolzen, so ist er in Alkohol und Terpentinöl leicht löslich.

Dass Bernstein einstens als weiches Harz aus vorweltlichen Bäumen geflossen sein muss, beweisen die häufig darin vorkommenden Einschlüsse von Fliegen, Bienen, Ameisen, Blüthen und Samen von Pflanzen jener Zeit.

Je nach Reinheit der Farbe und Grösse schwankt der Preis des Bernsteins von 1—180 Mk. pro Pfund. Die gangbarsten Sorten zu Pfeifenspitzen werden mit 9—36 Mk. pro Pfund gekauft; die theureren Sorten werden zu besseren Schmucksachen verarbeitet, die geringwerthigeren werden zu Colliers und Negerkorallen benutzt. Aus den kleinen unscheinbaren Stückchen wird durch trockene Destillation Bernsteinöl und Bernsteinsäure gewonnen, oder sie dienen zur Bereitung von Bernsteinlack, oder werden zum Räuchern verwendet.[2])

Asphalt, Erdpech oder Judenpech, eine im Wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen bestehende Harzmasse, die seit alten Zeiten vom Todten Meere kommt, das ihn an seinen Ufern ausspült. Wahrscheinlich befinden sich auf dem Seegrunde grössere Ablagerungen dieses Harzes. Das reichste Asphaltlager findet sich auf der Oberfläche des Asphaltsees von Trinidad, wo eine Unzahl von Asphaltschollen herumschwimmen, ähnlich wie Eisschollen bei einem Eisgang.

Ablagerungen von Asphalt finden sich oft auch in der Nähe von Steinkohlenlagern. Mit Asphalt (sog. bituminösen Stoffen) getränkte Kalksteine, Schiefer kommen an vielen Orten vor.

Jedenfalls ist Asphalt ein Zersetzungsprodukt vorweltlicher organischer Sub-

---

[1]) Der bedeutendste Pächter ist die Firma Stantin und Becker in Königsberg i. Pr., welche jährlich 216 000 Mk. Pacht an den Staat zahlt.

[2]) Die Bearbeitung des Bernsteins gleicht der Drechslerei; als Hauptorte der Bernsteinfabrikation sind zu nennen: Wien, Paris, London, New-York, Danzig und Königsberg in Preussen, Stolp in Pommern. Das Absatzgebiet der Fabrikate erstreckt sich über die ganze Erde.

Seit einiger Zeit kommt im Handel häufig falscher Bernstein vor, der aus Copal, Campher, Terpentin etc. hergestellt wird, dem echten Bernstein täuschend ähnlich sieht und durch Reiben auch elektrisch wird. Zur Erkennung des falschen Bernsteins dient, dass daraus gefertigte Gegenstände auf eine heisse Platte gelegt, nach einigen Minuten schmelzen, während Bernstein erst bei etwa 280° schmilzt. Ferner verlieren Gegenstände aus imitirtem Bernstein in Aether getaucht schon nach einigen Augenblicken die Politur, fühlen sich fettig an und erweichen zuletzt so, dass sie sich mit dem Nagel abkratzen lassen, während echter Bernstein von Aether schwer angegriffen wird.

stanzen, wahrscheinlich der harzige Rückstand von rohem Steinöl (Petroleum). Es ist eine feste, braunschwarze oder pechschwarze, fettglänzende, amorphe Masse, die schon bei ca. 100° schmilzt und an der Luft erhitzt mit heller russender Flamme brennt. In Terpentinöl ist Asphalt leicht löslich. Auf Metall- und Steinflächen bildet diese Lösung einen festhaltenden, rasch trocknenden Firniss.

Ausserdem benutzt man Asphalt mit Sand, Kalk etc. gemengt, zur Herstellung von Trottoirs; mit Asphalt getränkte Pappe dient oft als Dachbedeckung (Dachpappe).

Künstlichen Asphalt erhält man durch Eindampfen des Steinkohlentheers (S. 373).

Andere fossile Harze sind:

Ozokerit (Erdwachs), das zum grössten Theile aus Paraffin besteht und wahrscheinlich durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe im Petroleum entstanden ist. Es findet sich in 80—100 Pfund schweren Massen in der Moldau unter bituminösem Thonschiefer, in den Steinkohlenlagern von Newcastle u. s. w.; und ist gewöhnlich braun oder gelb gefärbt.

Fichtelit, ein Harz von der Formel C_4H_7, das in fossilem Kiefernholz (Pinus sylvestris) bei Redwitz im Fichtelgebirge gefunden wurde. Es bildet perlmutterglänzende, zuweilen gelblich gefärbte Blättchen, die bei 46° schmelzen.

III. Gummiharze.

Weihrauch (Olibanum) ist das Harz des in Ostindien (Coromandel), in Persien und Abessinien wachsenden Weihrauchbaumes (Boswellia papyrifera).

Das aus der Rinde schwitzende Harz kommt theils in blassgelben Tropfen, theils in unregelmässigen röthlichgelben Stücken von Haselnussgrösse in den Handel. Die Körner sind mehr oder weniger durchsichtig, spröde, auf dem Bruche wachsglänzend, und verbreiten besonders beim Erwärmen (auf glühende Kohlen gestreut) einen starken gewürzhaften Geruch.

Der Weihrauch enthält ätherisches Oel (4—8 %), Gummi (36 %) und Harz (56 %). Mit Wasser bildet er eine milchige Flüssigkeit und löst sich unter Zurücklassung von Gummi in Weingeist auf. Entzündet brennt er mit russender Flamme.

Als Räucherwerk wurde er bei religiösen Feierlichkeiten schon von Griechen und Hebräern benutzt, die ihn aus Arabien erhielten, daher auch arabischer Weihrauch genannt. Die römische und griechische Kirche wenden ihn seit Konstantin d. Gr. beim Cultus an.

Myrrhe oder **Myrrhengummi.** Dieses Harz stammt von einem in Arabien und Abessinien einheimischen Baume (Balsamodendron myrrha). Es besteht aus unregelmässigen dunklen oder rothbraunen Stücken, riecht eigenthümlich balsamisch und schmeckt gewürzhaft bitter; enthält neben Harz 40—50 Theile Gummi und 2 Theile ätherisches Oel.

Alkohol löst das Harz unter Zurücklassung von Gummi mit gelber Farbe (Myrrhentinktur).

Myrrhengummi ist seit den ältesten Zeiten bekannt und findet schon im alten Testamente Erwähnung. Es wird zu Zahntinkturen, Zahnpulver u. dergl., auch als Heilmittel für Wunden verwendet.

Gummigutt. Dieses Gummiharz stammt von mehreren tropischen Bäumen (Garciniaarten) aus der Familie der Guttiferen, die auf Ceylon und in Siam, ferner über

einen grossen Theil Ostindiens verbreitet sind. Das meiste Gummigutt stammt wohl von Garcinia Morella. Der Harzsaft (Milchsaft) fliesst aus künstlich beigebrachten Wunden hervor, wird in Hohlgefässen, z. B. Cocosschalen, Bambusrohr u. s. w. aufgesammelt und getrocknet.

Die besseren Sorten dieses Gummiharzes sind äusserlich grünlichgelb, auf dem Bruch hell braunroth; es ist geruchlos, schmeckt scharf und kratzend, enthält etwa 75—85 Theile Harz (Gummiguttgelb), 20—30 Theile Gummi, 5 Theile Wasser und kleine Mengen von Holzfaser.[1])

Beim Anreiben mit Wasser gibt Gummigutt eine gelbe Flüssigkeit, welche durch suspendirte Harzkügelchen trübe ist; in Alkohol und Aether löst sich das Harz leicht auf.

Es wird als gelbe Wasserfarbe, zum Färben von Weingeistfirnissen verwendet; innerlich genommen wirkt es als drastisches Purgirmittel, in grösseren Gaben wirkt es tödtlich.

Die folgenden Gummiharze werden vorzüglich in der Medicin verwendet:

Asa foetida (Teufelsdreck), stammt von einer in Persien einheimischen Doldenpflanze (Skrorodosma foetidum), woselbst die etwa 2 m hohe Pflanze förmliche Wäldchen bildet; es ist der durch Einschnitte in die Pflanze, namentlich in die Wurzel erhaltene und eingetrocknete Milchsaft.

Dieses Harz ist von röthlicher oder gelber Farbe, hat einen starken, höchst unangenehmen, knoblauchartigen Geruch, schmeckt bitter und scharf, und besteht aus einem Gemenge verschiedener Harze mit Gummi, ätherischem Oel und Mineralsalzen.

Ammoniakgummi, der eingetrocknete Milchsaft einer in Persien vorkommenden Doldenpflanze (Dorema ammoniacum), ist ein Gemenge von wenig ätherischem Oel mit Gummi und Harz.

In Persien kommt noch eine Doldenpflanze vor (Ferula erubescens), von welcher das Galbanumgummi abstammt.

Anhang zu den Harzen.

Den Gummiharzen schliessen sich Kautschuk und Guttapercha an, zwei Pflanzenstoffe, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, eine ähnliche Zusammensetzung wie das Terpentinöl haben, und ihrer vortrefflichen Eigenschaften wegen ausgedehnte Anwendung finden.

100 Theile Kautschuk enthalten 87.2 Kohlenstoff und 12.8 Wasserstoff, während Guttapercha aus 86.36 % Kohlenstoff, 12.15 % Wasserstoff und 1.49 % Sauerstoff besteht.

Kautschuk, Federharz oder **Gummi elasticum** ist der eingetrocknete Milchsaft mehrerer tropischer Bäume.[2]) Den meisten Kautschuk liefern Ficus elastica

---

[1]) Ueber die Bildung des Gummigutt vergl. Wiesner, die technisch verwendeten Gummiarten und Harze, 1869, S. 98.

[2]) Der Milchsaft vieler unserer einheimischen Pflanzen, wie z. B. der Wolfsmilch, des Löwenzahns, des Schöllkrauts, des Salats, der Mohnstengel, hat eine ähnliche Zusammensetzung wie der Milchsaft der Kautschukbäume. Ausser Wasser enthalten diese Pflanzensäfte Harze, Gummi, Kautschuk, geringe Quantitäten ätherischer Oele, Eiweiss u. s. w. Der Kautschukgehalt ist aber in dem Milchsafte unserer einheimischen Pflanzen sehr gering

und Urceola elastica, die in Ostindien grosse Wälder bilden; dann Siphonia elastica in Brasilien, Vahea gummifera auf Madagaskar. Um Kautschuk zu gewinnen, werden in die Rinde der Kautschukbäume Einschnitte gemacht, der reichlich ausfliessende Milchsaft wird in irdenen Gefässen gesammelt, dann auf flaschenartig geformte Thonmassen aufgestrichen und im Rauche getrocknet. Durch wiederholtes Aufstreichen und Trocknen bekommt man den Ueberzug in gewünschter Dicke. Um die Kautschukmasse abzulösen, werden entweder die Thonformen zerschlagen oder mit Wasser aufgeweicht.

Der eingetrocknete Milchsaft (das ungeräucherte Kautsckuk) ist ursprünglich gelblich oder weiss; die bekannte bräunliche oder schwarze Farbe erhält Kautschuk erst durch das Räuchern. Er schmilzt schon bei 125° C. zu einer schmierigen Masse, die jahrelang unverändert weich und schlüpfrig bleibt. In ein brennendes Licht gehalten, entzündet sich Kautschuk und brennt mit heller russender Flamme. Es ist ein Nichtleiter der Elektricität, wird aber durch Reiben stark negativ elektrisch. Weder von verdünnten Säuren, noch von Alkalien wird Kautschuk angegriffen, er ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzin, Aether, Terpentinöl, Steinkohlentheeröl und in Kautschuköl (durch trockne Destillation des Kautschuk erhalten). Das beste Lösungsmittel ist ein Gemenge von 100 Thln. Schwefelkohlenstoff und 6—8 Thln. absolutem Alkohol.[1]) Lösungen in Terpentinöl oder Steinkohlentheeröl werden häufig angewendet, um Gewebe wasserdicht zu machen.

Mit Leinöl stark erhitzt, gibt Kautschuk eine zähe, schwarze Masse, die sich sehr gut zum Einschmieren der Schuhe und Stiefel eignet.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist Kautschuk weich und dehnbar, frische Schnittflächen zusammengedrückt, haften fest an einander. In der Kälte verliert er seine Elasticität, wird hart und schwer biegsam.[2]) Einen überaus hohen Grad von Elasticität, der sich auch in der Kälte nicht vermindert, erlangt Kautschuk, wenn es entweder in geschmolzenen Schwefel getaucht und dann bei höherer Temperatur (150°) zwischen Cylindern geknetet, oder in Schwefelverbindungen (Chlorschwefel etc.) eingetaucht wird. Durch diese Behandlung nimmt Kautschuk einige Procente Schwefel auf und führt dann den Namen vulkanisirtes Kautschuk. Der freie, unverbundene Schwefel macht das graue, vulkanische Kautschuk mit der Zeit hart und spröde; wird demselben durch Kochen mit Kali- oder Natronlauge der freie, unverbundene Schwefel entzogen, so erhält man vulkanisirtes Kautschuk von schwarzer Farbe, das beim längeren Liegen nicht spröde wird. Man verwendet dieses Fabrikat zu Gasleitungsröhren, zu Pfropfen für chemische Apparate, zu Platten, Bändern, Ballons, zur Verfertigung von wasserdichten Schuhen, Regenmänteln, Luftkissen u. s. w.[3]) Verbindet man

---

und beträgt in der Wolfsmilch nur 2.73 %, während der Milchsaft der Kautschukbäume etwa 30 % Kautschuk enthält. Um solche Mengen von Kautschuk zu produciren, ist die Kraft der tropischen Sonne nothwendig.

[1]) In den Gummihandlungen erhält man eine Kautschuklösung (in Benzin) von so dickflüssiger, zäher, fadenziehender Consistenz, dass sie beim Verdunsten 23 % Kautschuk hinterlässt.

[2]) Hält man einen ausgestreckten Streifen Kautschuk einige Minuten in Eiswasser, so bleibt er in der gestreckten Form erstarrt und hat seine Elasticität verloren.

[3]) Dünne Kautschukmembranen, wie sie zu den bekannten kleinen Ballons auf Jahr-

Kautschuk mit mehr Schwefel, so erhält man eine harte, schwarze Masse, sog. Hartgummi, das statt Horn zu Kämmen, Federhaltern, Knöpfen, zu schwarzem Schmuck und zu chirurgischen Instrumenten verarbeitet wird. Setzt man zu Kautschuk ein Fünftel seines Gewichtes Schwefel nebst etwas Asphalt und erhitzt das Gemisch auf 150°, so bekommt man eine Masse, die sich warm beliebig formen lässt, aber beim Erkalten sehr hart und politurfähig wird. Aus dieser Masse macht man Hufeisen für Pferde und umspannt damit Wagenräder, die fast geräuschlos dahin rollen.

Kautschuk ist somit für die Industrie ein sehr werthvoller Pflanzenstoff; zu Anfang dieses Jahrhunderts wurde es in Europa nur zum Auswischen von Bleistiftlinien verwendet.

Guttapercha, eine weisse oder röthlichbraune kautschukähnliche Substanz, die noch widerstandsfähiger ist als Kautschuk. Sie kommt seit 1843 im europäischen Handel vor und besteht aus dem eingetrockneten Milchsaft mehrerer in Indien wachsender Bäume. Die Hauptmasse stammt von Isonandra gutta, einem 40—50 Fuss hohen Baume, der dichte Wälder bildet. Von einem Baume gewinnt man 20—30 Pfd. Guttapercha. In den ersten Jahren wurden die Bäume behufs Gewinnung des Milchsaftes gefällt und grosse Verwüstungen in den Wäldern angerichtet. Jetzt machen die Eingeborenen nur einzelne Einschnitte in den Stamm, so dass die Bäume für eine spätere Benutzung erhalten bleiben.

Aetzende Alkalien und verdünnte Säuren greifen Guttapercha nicht an; in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol ist sie leicht löslich.[1]) Vom Kautschuk unterscheidet sie sich besonders dadurch, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur nicht elastisch, sondern hart und hornartig ist, aber schon bei 48° anfängt weich zu werden und in kochendem Wasser (bei 100°) so weich und plastisch wird, dass sie sich beliebig formen und kneten, zu Blättern und Fäden ausziehen und zu Abdrücken von Siegeln, Holzschnitten, zum Ausfüllen hohler Zähne benutzen lässt. Man verfertigt daraus Treibriemen für Maschinen, Röhren zu Pumpstiefeln, Speiseröhren für Lokomotiven, dann Schuhsohlen, Geschirre und Behälter aller Art.

Durch Reiben wird Guttapercha stark negativ elektrisch, ist aber ein Nichtleiter der Elektricität und dient deshalb als Isolator zur Umhüllung der Leitungsdrähte elektrischer Telegraphen durch das Meer und durch den Boden.

Vierte Gruppe:

Pflanzenfarben.

Beim Durchwandern von Wiesen, Fluren, Wäldern und Gärten bewundert Jeder die ausserordentliche Mannigfaltigkeit der Farben, wie sie uns in den zahlreichen Blüthen, Blumen, Blättern und Früchten entgegen-

---

märkten benutzt werden, lassen Gase mit verschiedener Leichtigkeit durch ihre Wände hindurch. Kohlensäure, Wasserstoff, Sauerstoff diffundiren viel schneller durch diese Membranen als Stickstoff oder Kohlenoxydgas. Aus diesem Grunde verlieren die mit Wasserstoffgas gefüllten Ballons bald ihre Steigkraft.

[1]) Eine Auflösung von Guttapercha in Schwefelkohlenstoff erhält man schon bei mittlerer Temperatur, sobald für gehörige Zerkleinerung des zähen Pflanzenstoffes gesorgt wird.

tritt. Diese bunten Farben sind aber nicht Eigenthum der Pflanzen selbst, sondern werden durch gewisse organische Verbindungen erzeugt, welche die Eigenschaft haben, gewisse gefärbte Strahlen des Sonnen- oder Tageslichtes zurückzuwerfen (zu reflectiren), andere einzusaugen oder zu absorbiren. Wir nennen z. B. einen Körper blau, wenn dessen Oberfläche alle Lichtstrahlen aufsaugt und nur die blauen in unser Auge zurückwirft, weiss, wenn alle auffallenden Lichtstrahlen reflectirt werden, schwarz, wenn gar keine Lichtstrahlen zurückgeworfen, sondern alle verschluckt werden. Es gibt bekanntlich Personen, welche verschiedene Farben nicht von einander zu unterscheiden vermögen; dies ist gewiss der sicherste Beweis, dass die Farben nichts Körperliches sind, sondern durch das Licht hervorgebracht werden.

Die von den Pflanzen producirten organischen Verbindungen, welche die Fähigkeit besitzen, gewisse gefärbte Strahlen des Sonnen- oder Tageslichtes (von bestimmter Wellenlänge) zu reflectiren und die anderen einzusaugen, also die Ursache der Färbung der Pflanzen sind, werden Pflanzenfarbstoffe oder Pflanzenpigmente genannt.

Wir dürfen die Farbenpracht der Blüthen und Blumen ebensowenig wie den Wohlgeruch derselben als etwas Zufälliges betrachten. Durch eine grosse Reihe von Beobachtungen und Untersuchungen ist nachgewiesen, dass die hervortretenden Farben und wahrscheinlich auch der Wohlgeruch der Blüthen dazu dienen, diese leicht sichtbar und durch den Geruch bemerklich zu machen, um die zur Bestäubung oder Befruchtung nöthigen Insecten (Bienen etc.) anzulocken. Ist die Befruchtung durch Uebertragen des Pollens auf die Narbe der Blüthe geschehen, so fallen die gefärbten Blätter ab und vertrocknen. Viele Pflanzen kämen nicht zum Fruchttragen, wenn sie nicht gefärbte Blüthen hätten, die den Bestäubern (Insecten) leicht in die Augen fallen. Bei Pflanzen, welche sich selbst bestäuben oder durch den Wind bestäubt werden, ist eine vom umgebenden Grün des Laubes abstechende Farbe in den Blüthen unnöthig und die Bildung derselben unterbleibt.

Vorkommen der Farbstoffe in den Pflanzen.

Meistens finden sich die Farbstoffe nur in äusserst geringen Mengen in den äusseren Zellenschichten der betreffenden Pflanzentheile, bald im Zellsafte gelöst, wie in fast allen rothen, violeten und blauen Blumen (Rosen, Veilchen etc.), bald in Form gefärbter Körnchen als Einlagerung im Protoplasma, wie z. B. das Chlorophyll in den grünen Blättern oder der gelbe Farbstoff (das Anthoxanthin) in den gelben Blumen. Bisweilen kommen Farbstoffe auch als Einlagerungen in den Zellwänden vor, wie in den Hölzern, zumal in Farbhölzern, und in den Rinden der Bäume und Sträucher.

Endlich gibt es auch Farbstoffe, die in der lebenden Pflanze noch nicht fertig gebildet sind, sondern im Zellsafte als farblose Substanzen erscheinen, und erst eine charakteristische Farbe annehmen, wenn der ausgepresste Saft gährt oder in Berührung mit der Luft durch Sauerstoffaufnahme sich oxydirt, wozu bisweilen gleichzeitige Mitwirkung von Ammoniak

nothwendig ist. Solche farblose Verbindungen, die unter gewissen Umständen sich leicht in Farbstoffe umwandeln, nennt man **Chromogene** (*χρῶμα*, Farbe und *γεννάω*, ich erzeuge).

Wie die Farbstoffe in den Pflanzen erzeugt werden, ist bis jetzt grösstentheils noch unbekannt.[1]) Nur von einzelnen Pflanzenfarbstoffen kennt man die chemische Constitution so genau, dass man sie auf synthetischem Wege darstellen kann, wie vom Alizarin, dem werthvollen Farbstoff der Krappwurzel (S. 380); auch das Indigoblau, der wichtigste Farbstoff des Indigo, wurde in jüngster Zeit von A. Baeyer künstlich bereitet. Diese und wohl alle anderen Pflanzenfarbstoffe gehören ihrer chemischen Natur nach zur Klasse der aromatischen Verbindungen. Die einzelnen Farbstoffe verhalten sich aber so abweichend, dass von rein wissenschaftlichem Standpunkte aus die Zusammenfassung derselben in eine natürliche Gruppe sich nicht mehr rechtfertigen lässt. Mehrere haben den Charakter von Säuren oder sind Derivate von Säuren, andere sind Glycoside, und von vielen wissen wir noch nicht, welcher chemischen Gruppe sie beizuzählen sind.

Allgemeiner Charakter der Pflanzenfarbstoffe.

Alle vegetabilischen Farbstoffe sind kohlenstoffreicher als die Kohlenhydrate, enthalten ausserdem Wasserstoff und Sauerstoff, einzelne auch Stickstoff, wie z. B. Indigo. Nur wenige sind in Wasser lösbar, andere sind in Weingeist oder Aether löslich, einige widerstehen aber auch diesen Lösungsmitteln. Den wässerigen oder weingeistigen Lösungen kann man die Farbstoffe durch Schütteln mit poröser Holzkohle, noch leichter mit Knochenkohle entziehen. Man macht davon vielfach Gebrauch, um gefärbte Flüssigkeit zu entfärben.

Nur einige vegetabilische Farbstoffe sind von solcher Beständigkeit, dass sie zum Färben und Drucken der Gewebe benutzt werden können;[2]) die meisten sind so unbeständig, dass sie bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit schon durch das Sonnenlicht in ihrer chemischen Zusammensetzung geändert und gebleicht werden. Bei der Rasenbleiche werden

[1]) Vor wenigen Jahren hat A. Baeyer nachgewiesen, dass alle Phenole, wie z. B. das gewöhnliche Phenol oder die Carbolsäure, das Naphtol, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, die Pyrogallussäure die Fähigkeit besitzen, mit den verschiedenartigsten mehrbasischen organischen Säuren, z. B. mit Oxalsäure, Phtalsäure, Bernsteinsäure etc., ferner mit den Aldehyden der Säuren, wie Benzoësäure-Aldehyd, Phtal-Aldehyd u. s. w. sich zu verbinden und Farbstoffe zu geben, die zwar mit den natürlichen Pflanzenfarben nicht identisch, aber sehr nahe verwandt sind. So erhält man z. B. durch Einwirkung von Pyrogallussäure auf Phtalsäure Verbindungen, die den Farbstoffen im Roth- und Blauholz ausserordentlich ähnlich sind (Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. 1871, S. 457, 555, 658).

[2]) Seitdem die künstlichen organischen Farbstoffe (Anilin-, Naphtalin-, Anthracen- und Phenolfarbstoffe) bekannt sind, hat der Verbrauch der natürlichen Pflanzenfarbstoffe, zumal der Farbhölzer, in Färbereien und Druckereien sehr abgenommen. Als Maler- oder Anstreichfarben dienen bekanntlich vorzugsweise Mineralfarben.

durch den Sauerstoff der Luft unter Mitwirkung des Sonnenlichtes und der Feuchtigkeit die Intercellularsubstanz und die in der Faser enthaltenen Farbstoffe allmählich oxydirt und durch die darauf folgende Behandlung mit alkalischer Lauge die ungefärbten Oxydationsprodukte in Lösung gebracht und entfernt. Schneller als durch den gewöhnlichen Sauerstoff werden die Pflanzenfarben durch ozonisirten Sauerstoff (Ozon), durch Chlor und schweflige Säure (Schwefeldioxyd) entfärbt (Chlor- oder Schnellbleiche und Schwefelbleiche).[1]) Das sog. Verschiessen gefärbter Stoffe beruht ebenfalls auf einer Vernichtung der Farbe durch Licht und Luft.

Durch Säuren werden manche blaue Farbstoffe (Lakmus, Veilchenblau) roth, rothe gelb gefärbt, während Alkalien (Ammoniak, Kali) die durch Säuren hervorgerufenen Farbenveränderungen wieder aufheben, und manche blaue, violete und rothe Pflanzenfarben in Grün, mehrere gelbe in Roth oder Rothbraun verwandeln.[2])

Die meisten vegetabilischen Farbstoffe besitzen den Charakter schwacher Säuren und bilden mit Alkalien lösliche, mit den Oxyden der Schwermetalle unlösliche Salze. Die Verbindungen gewisser Farbstoffe mit Aluminium, Zinn, Blei und anderen Metallen sind unlöslich und gefärbt; sie werden im Grossen bereitet und als „Lacke oder Lackfarben“ in der Oel- und Wassermalerei verwendet.[3])

Auch Pflanzen und Thierfasern (Baumwolle, Leinen, Seide, Wolle) verbinden sich direkt oder indirekt unter Vermittlung gewisser Metallsalze, sog. Beizen (Alaun, Zinnsalz, Eisenvitriol) mit den Farbstoffen zu gefärbten Verbindungen, die auf dem Zeuge fest haften und, weil sie in Wasser unlöslich sind, durch Waschen nicht mehr entfernt werden können.[4]) Die Beizen vermitteln die Verbindung der Fasern mit den Farbstoffen dadurch, dass die Metalle der genannten Salze mit den Farbstoffen unlösliche Verbindungen (Lacke) eingehen, die auf der Faser fixirt werden. Es beruht hierauf das Färben unserer Kleidungsstücke.[5])

---

[1]) Indigo, Lakmus, gefärbte Blumen, grüne Blätter, mit Pflanzenfarben gedruckte Kattune u. s. w. werden in feuchtem Chlorgas oder in Chlorwasser rasch entfärbt; rothe und blaue Farbstoffe der Blumen (Rosen etc.), dann Strohhüte werden durch die Dämpfe brennenden Schwefels, d. h. durch schwefligo Säure gebleicht.

[2]) Giesst man auf einen Teller Ammoniak (sog. Salmiakgeist), bedeckt die Flüssigkeit mit einem Trichter und steckt in den Hals des Trichters blaue, violete und purpurrothe Blumen, so werden sie grün; dunkelrothe Nelken färben sich schwarz, weisse Blumen gelb; roth- und weissgestreifte werden grün und gelb. Diese neuen Farben behalten die Blumen mehrere Stunden hindurch bei, wenn man sie in Wasser taucht und vorsichtig trocknet.

Eine ähnliche Farbenveränderung kann man auch mit (ammoniakhaltigem) Cigarren- oder Tabakrauch hervorbringen, wenn man die Blumen mit dem glimmenden Theil anbläst.

[3]) Man koche Gelbbeeren, Rothholz oder Blauholz mit etwa der 12fachen Menge Wassers einige Zeit, versetze die wässerige Lösung (Farbenbrühe) mit Alaunlösung und dann mit kohlensaurem Kalium. Die aus dem Alaun sich ausscheidende Thonerde verbindet sich sofort mit dem Farbstoff, es bildet sich ein gefärbter unlöslicher Niederschlag — eine Lackfarbe.

[4]) In der Baumwollfärberei benutzt man als Beizmittel häufig organische Körper, wie Caseïn, Albumin, Kleber, Leim, Gerbsäure, Oelsäure.

[5]) Taucht man ein Stück Zeug oder weisses Fliesspapier in eine wässerige Abkochung

Beschreibung der wichtigsten Pflanzenfarbstoffe.

I. Der grüne Farbstoff der Pflanzen: *Chlorophyll oder Blattgrün.*

a. Vorkommen des Chlorophyll in den Pflanzen.

Unter allen vegetabilischen Farbstoffen hat der grüne Farbstoff der Pflanzen, das Blattgrün oder Chlorophyll, das grösste Interesse, weil er der verbreitetste Farbstoff im Pflanzenreiche ist und in einer nahen Beziehung zum Leben und Wachsthum aller grünen Pflanzen steht. Er ertheilt nicht nur den Blättern, Stengeln, der Rinde junger Triebe, unreifen Früchten und anderen grünen Pflanzengeweben die schöne grüne Farbe, sondern ist auch befähigt, unter Einwirkung des Sonnenlichtes die Kohlensäure aus der umgebenden Luft aufzunehmen, die Zerlegung derselben unter Abgabe von freiem Sauerstoffgas auszuführen und neue organische Verbindungen zu bilden. Chlorophyllfrei sind nur die Pilze und einige Schmarotzer, welche von bereits vorgebildeten organischen Stoffen leben.

Man findet Chlorophyll im Zellsafte niemals gelöst, sondern ungelöst als wesentlichen Bestandtheil der mannigfach gestalteten mikroskopischen Chlorophyllkörner, die in den Zellen schwimmen, und aus einer farblosen, halbweichen, gallertartigen, stickstoffreichen protoplasmatischen Grundsubstanz bestehen, die von dem grünen Farbstoff (Chlorophyll) durchdrungen ist und häufig mikroskopisch kleine Stärkekörnchen eingeschlossen enthält. [1])

Nicht immer sind die chlorophyllhaltigen Pflanzen oder Pflanzentheile grün gefärbt, sondern bisweilen zeigen sie auch andere Farben. In solchen Fällen ist der grüne Farbstoff nur verhüllt oder durch andere Farbstoffe verdeckt. So z. B. ist in Flechten und in vielen Algen der grüne Farbstoff von rothen, gelben, blauen Stoffen begleitet; durch diese Farbenmischungen erscheinen die genannten Pflanzen nicht grün, sondern roth, braun oder braungelb gefärbt. In den Blättern der Blutbuche (Fag. atropurpurea) werden die grünen Chlorophyllkörner durch den rothen Zellsaft so sehr verdeckt, dass man kaum glauben sollte, dass die normale Menge von Chlorophyll zugegen sei; und doch kann dies leicht nachge-

---

von Blauholz oder Rothholz und legt das gefärbte und getrocknete Papier in warmes Wasser, so löst sich die Farbe zum grössten Theil wieder auf. Tränkt man aber das Zeug oder Papier vor dem Färben mit einer Lösung von Alaun oder Zinnsalz (einer Beize), so lässt sich aus dem gefärbten Gewebe die Farbe durch Waschen mit Wasser nicht mehr entfernen.

[1]) Bemerkenswerth ist, dass in den Chlorophyllkörnern einzelner Pflanzen (Strelitzia und Musa) nicht Stärke, sondern fettes Oel vorkommt. Nach Pringsheim's neuesten Untersuchungen findet sich fettes Oel in allen Chlorophyllkörnern.

wiesen werden durch Vergleichung des Spectrums eines rothen Blattes an der Peripherie der Baumkrone mit dem eines grünen, an einer schattigen Stelle (im Innern der Krone) wachsenden Blattes; der Absorptionsstreifen des Chlorophyll ist in beiden gleich. Es lässt sich jedoch die grüne Farbe auch leicht erkennen, wenn man die rothbraunen Blätter an das Licht hält.

Das bekannte Edelweiss der Alpen verbirgt seine grünen Theile unter der dichten weissen Behaarung u. s. w.

Entzieht man den Chlorophyllkörnern durch Alkohol oder Aether den grünen Farbstoff, so bleibt die farblose, weiche, schleimige, gallertartige, protoplasmatische stickstoffhaltige Grundsubstanz zurück, ohne dass die Chlorophyllkörner in ihrer Form und Grösse eine sichtbare Veränderung erleiden. Dies beweist, dass der grüne Farbstoff, das Chlorophyll, in den Körnern nur in verschwindend geringer Menge vorhanden ist. In der That enthalten die gesammten Blätter eines Baumes kaum so viel Chlorophyll, als zu einer vollständigen Elementaranalyse nothwendig ist.

b. Abscheidung des Chlorophyll aus grünen Blättern.

Der grüne Farbstoff der Pflanzen ist eine durch Licht und Luft, durch chemische Agentien so leicht veränderliche Substanz, dass es bis jetzt noch nicht gelungen ist, ihn vollkommen rein zu isoliren und darzustellen. Aus zerkleinerten Blättern, aus frisch gepflücktem Gras oder anderen Pflanzentheilen lässt sich der grüne Farbstoff leicht ausziehen, wenn man sie in einem verschlossenen Kolben mit Weingeist oder Aether so lange extrahirt, bis die Lösung schön smaragdgrün (dunkel grasgrün) gefärbt ist. In Aether und Alkohol sind aber gleichzeitig auch noch andere Stoffe (Wachs, Fette, Harze etc.) löslich, die entfernt werden müssen. Diese Reinigung gelingt theilweise durch Abdampfen der ätherischen Lösung und Behandeln des Rückstandes mit Alkohol, worin sich das Chlorophyll mit grüner Farbe löst, während das Wachs, welches die Epidermis der Blätter überzieht, und andere Stoffe ungelöst zurückbleiben.

Hoppe-Seiler beseitigt das Wachs dadurch, dass er frisch abgepflückte Grasblätter im Kolben mit grossen Mengen Aether übergiesst und 24 Stunden stehen lässt. Nach Abgiessen der ätherischen Lösung zieht er die Blätter in gleicher Weise noch zweimal mit Aether aus, wodurch zwar nicht nur Wachs, sondern auch etwas Farbstoff extrahirt wird. Den so behandelten Grassblättern wird das Chlorophyll fast vollständig entzogen, wenn man sie mit absolutem Alkohol auf dem Wasserbade bis zum Sieden des Alkohols erhitzt, dann 24 Stunden stehen lässt, abermals erhitzt und heiss filtrirt. Um die alkoholische Lösung recht

concentrirt zu machen, kann dieselbe nochmals zur Extraktion einer zweiten mit viel Aether behandelten Portion Grasblätter benutzt und heiss filtrirt werden. Um die Zersetzung des Chlorophylls durch das Tageslicht zu verhindern, wird die Extraktion der Blätter in völliger Dunkelheit vorgenommen.[1])

Bis jetzt konnte Chlorophyll aus anderen organischen Verbindungen künstlich nicht dargestellt werden, doch ist es Baeyer gelungen, durch Einwirkung von Furfurol auf Pyrogallussäure eine Substanz zu erhalten, die in ihrem Verhalten zum Lichte, also hinsichtlich der optischen Eigenschaften viel Aehnlichkeit mit Chlorophyll hat.[2])

c. Bestandtheile der Chlorophyllkörner und des Chlorophyll.

Wie schon oben erwähnt, bestehen die verschieden gestalteten mikroskopischen Chlorophyllkörner, welche im Zellsafte der grünen Pflanzentheile enthalten sind, aus einer farblosen, gallertartigen, stickstoffreichen, protoplasmatischen Grundmasse, die durch Chlorophyll grün gefärbt ist und in der Regel mikroskopisch kleine Stärkekörnchen oder Fetttröpfchen eingeschlossen enthält.

Neuerdings gelang es Pringsheim nachzuweisen, dass im Chlorophyllkorn als constanter Begleiter des Chlorophyllfarbstoffes noch ein bisher unbeachteter ölartiger Körper vorkommt, den er wegen seiner nahen Beziehungen zum Chlorophyll den Namen „Hypochlorin" gegeben hat, weil er stets gleichsam unterhalb des Chlorophylls auftritt. Man findet diese Substanz in allen chlorophyllhaltigen Pflanzenzellen ohne Ausnahme, indem er einen Bestandtheil der Grundsubstanz aller im Lichte entstandenen Chlorophyllkörner bildet.[3])

Seine Gegenwart verräth sich sogleich bei der Behandlung der grünen Zellen mit verdünnter Salzsäure. Legt man irgend ein chlorophyllhaltiges Gewebe

---

[1]) Man kann sich auch schöne smaragdgrüne Auszüge aus frischen Pflanzentheilen dadurch bereiten, dass man dieselben zuerst mit Alkohol durchtränkt, die überschüssige Flüssigkeit durch Abpressen entfernt, und dann das Material mit Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Petroläther übergiesst, in welchen das Chlorophyll ebenfalls löslich ist (Sachsse).

[2]) Um diese Substanz zu erhalten, empfiehlt Sachsse, etwas Pyrogallussäure in absolutem Alkohol zu lösen, hierzu einige Tropfen Salzsäure, dann 1—2 Tropfen Eisenchloridlösung und schliesslich zu der gelblichen Lösung etwas Furfurol zu setzen und zu erwärmen. Die Flüssigkeit wird hierbei grün, häufig mit einem Stich in's Blaue, den man durch nachträglichen Zusatz von Salzsäure wieder hinwegnehmen kann. Die unter solchen Umständen gebildete smaragdgrüne Lösung hält sich längere Zeit und verhält sich bei spectroskopischer Prüfung wie ein alkoholischer Chlorophyllauszug.

[3]) Berl. Monatsber. 1879, Juliheft, S. 532, dann Novbrhft. S. 860 u. f.

1 bis 2 Tage in verdünnte Salzsäure (1 Vol. Säure auf 4 Vol. Wasser), so tritt das Hypochlorin vornehmlich an der Peripherie des Chlorophyllkorns in Form äusserst kleiner, zäher Tropfen von halbflüssiger (ölartiger) Consistenz auf, die nach und nach zu grösseren Massen anwachsen und zusammenfliessen, später zu undeutlich krystallinischen Schuppen oder Nestern erstarren und endlich zu längeren, dunklen, tief röthlichbraunen oder rostfarbigen, undeutlich krystallinischen Nadeln und Fäden auswachsen.[1])

Dieses ölartige, krystallisationsfähige Hypochlorin, welches die Chlorophyllkörner durchtränkt, ist in Alkohol, Aether, Terpentinöl, Benzol, Schwefelkohlenstoff löslich, in Wasser und Salzlösungen unlöslich. Es ist eine Verbindung, die höchst wahrscheinlich zur Klasse der ätherischen Oele gehört und entweder aus einem flüssigen Kohlenwasserstoff besteht, oder sehr sauerstoffarm ist, jedenfalls viel weniger Sauerstoff enthält, als die Kohlenhydrate. Nach ihrer Trennung aus der Grundsubstanz der Chlorophyllkörner erhärtet sie in kürzerer oder längerer Zeit vielleicht durch Oxydation zu einem undeutlich krystallinischen Körper, welcher alle Eigenschaften eines Harzes oder einer Wachsart besitzt.

Pringsheim hält diese ölartige, sauerstoffarme Verbindung, welche in der Grundsubstanz der Chlorophyllkörner nur im Lichte gebildet wird, für das erste organische Assimilationsprodukt, welches in den chlorophyllhaltigen Zellen aus Kohlensäure und Wasser gebildet wird.

Die Stärke- und Fetteinschlüsse der Chlorophyllkörner sollen erst aus diesem Körper unter dem Einflusse des Lichtes durch Oxydation (Athmung) hervorgehen. Die Ansammlung und das Anwachsen der Stärkeeinflüsse in der Grundmasse der Chlorophyllkörner schreitet Hand in Hand mit einer Abnahme des Hypochlorins in denselben vor.

Neben Hypochlorin scheint in den Chlorophyllkörnern in kleinerer Menge noch ein zweites Oel enthalten zu sein, das nicht flüchtig und nicht krystallisirbar ist, eine grasgrünere Farbe besitzt und in Alkohol leichter löslich ist, als Hypochlorin. Eine Trennung dieser Substanz vom Chlorophyllkorn in Form kleiner ölartiger Tropfen lässt sich nach Pringsheim durch Behandeln der grünen Gewebe mit erwärmtem Wasser vornehmen. Werden dieselben etwa eine halbe Stunde mit Wasser auf 50—80° erwärmt, oder setzt man sie 10—15 Minuten und länger den Dämpfen von siedendem Wasser aus, so scheiden sich an der Peripherie der Chlorophyllkörner einige kleine Tropfen einer ölartigen Substanz von mehr oder weniger grüner Farbe aus, die nicht erstarren, sondern flüssig bleiben.

Nach dieser Behandlung mit warmem Wasser ist in den grünen Geweben vom Hypochlorin nichts mehr zu entdecken. Alle jene zahlreichen grösseren Tropfen, krystallinischen Schuppen etc., welche Salzsäure in den frischen Geweben hervorruft, fehlen in den erwärmten. Wahrscheinlich verflüchtigt sich beim Erwärmen mit Wasser der Stoff, welcher im Hypochlorin die krystallinische Erstarrung hervorruft.

Wenn mit verdünnter Salzsäure und durch Erwärmen mit Wasser sämmtliches Oel aus den Chlorophyllkörnern entfernt ist, so erscheint die zurückbleibende feste Masse wie siebförmig durchbrochen und von schwammförmiger, poröser Beschaffenheit. Daraus folgt, dass das lebende normale Chlorophyllkorn

---

[1]) Die Farbe dieser Ausscheidungen rührt von einer Verunreinigung durch gelösten mitgerissenen Chlorophyll-Farbstoff her.

von Hypochlorin und Oel durchtränkt ist, und dass der grüne Farbstoff, das Chlorophyll, im Hypochlorin und Oel gelöst ist.

Bestandtheile des Chlorophyll. Ob der grüne Pflanzenfarbstoff, das Chlorophyll, eine einfache chemische Verbindung ist, oder aus einem Gemenge verschiedener Farbstoffe besteht, ist mit Sicherheit noch nicht entschieden. Auf Grund vielseitiger neuerer Untersuchungen nimmt man häufig an, dass Letzteres der Fall sei. Die Trennung und Isolirung der Chlorophyll-Bestandtheile ist aber wegen ihrer ausserordentlich leichten Zersetzbarkeit äusserst schwierig. Benutzt man dazu Säuren oder Alkalien, so erhält man sofort Zersetzungsprodukte, die keinen sicheren Schluss auf die normalen Bestandtheile des Chlorophylls zulassen.

Selbst in der alkoholischen oder ätherischen Lösung des Chlorophylls sind wahrscheinlich schon Zersetzungsprodukte enthalten, welche aber dem Chlorophyll sehr nahe stehen. Dadurch erklärt es sich, warum unsere Kenntnisse über das Chlorophyll noch Vieles zu wünschen übrig lassen, obgleich es kaum einen organischen Stoff gibt, der von Chemikern und Pflanzenphysiologen einer so häufigen Untersuchung unterworfen worden ist, als dieser.

Ueber die Bestandtheile des Chlorophylls wurden schon die verschiedensten Ansichten ausgesprochen.

Im Jahre 1860 versuchte Fremy die Farbstoffe des Chlorophylls von einander zu trennen. Versetzt man die grüne alkoholische Chlorophylllösung mit einem Gemisch von 2 Volumtheilen Aether und 1 Theil concentrirter Salzsäure, so löst sich beim Schütteln in der untenstehenden Salzsäure ein blauer oder bläulich-grüner Farbstoff (Phyllocyanin), in der oberen Aetherschicht ein gelber Farbstoff (Phylloxanthin oder Xanthophyll). Mischt man beide Schichten mit Hilfe von Alkohol, so wird die Flüssigkeit wieder grün. Fremy zog daraus den Schluss, dass das Chlorophyll aus einem gelben und einem blauen Farbstoffe bestehe, die in ihrer Vermischung grün geben. Die herbstlichen Blätter enthalten nach ihm nur das gelbe Phylloxanthin oder Xanthophyll.

Da aber Chlorophyll durch Säuren sehr leicht zersetzt wird, so kann Fremy's Phyllocyanin nur ein Zersetzungsprodukt des Chlorophylls sein.

Neuerdings hat sich Fremy wiederholt mit Untersuchungen über das Chlorophyll beschäftigt und fand, dass die grüne alkoholische Chlorophylllösung sehr beträchtliche Mengen von Kali enthält, und zwar um so mehr, je stärker die Flüssigkeit gefärbt ist. Nach dem Verdampfen derselben und Glühen des Rückstandes erhielt er ziemlich reines Kaliumcarbonat. Dies brachte ihn auf die Vermuthung, dass das Phyllocyanin

oder die Phyllocyansäure (der blaue Farbstoff) in der grünen Substanz der Pflanzen an Kali gebunden sei. Um dies zu constatiren, versetzte er eine Chlorophylllösung mit Barytwasser, wodurch phyllocyansaurer Baryt gefällt wurde. Behandelt man diese bei Gegenwart von Alkohol mit Kaliumsulfat, so entsteht unlösliches Baryumsulfat und phyllocyansaures Kali, das sich in Aether und Alkohol mit prachtvoller grüner Farbe löst. Diese alkoholische Lösung des phyllocyansauren Kalis soll sich bei spectroskopischer Prüfung wie eine alkoholische Chlorophylllösung verhalten. Fremy hält daher den grünen Pflanzenfarbstoff für eine Mischung von gelbem Phylloxanthin mit grünem phyllocyansaurem Kali. Da im Herbst vor dem Abfall der Blätter bekanntlich der grösste Theil des Kalis in die Zweige und den Stamm wandert, so erklärt Fremy das Gelbwerden der Blätter im Herbste durch das Verschwinden des grünen phyllocyansauren Kalis und durch das Hervortreten des gelben Phylloxanthins oder Xanthophylls.[1])

Besser als nach der Fremy'schen Methode erfolgt die Trennung der Farbstoffe im Chlorophyll nach dem Verfahren von G. Kraus: Man extrahirt in einem Porcellanmörser zerschnittene Blätter, Gras etc. mit 40procentigem (mit Wasser verdünntem) Weingeist, bis die Lösung schön smaragdgrün gefärbt ist. Diese alkoholische Chlorophylllösung schüttelt man mit etwa der doppelten Menge Benzol (nach Sachsse besser mit Benzin aus Petroleum von 0.714 spec. Gew.) und lässt die Flüssigkeit kurze Zeit stehen; sie sondert sich in zwei Schichten: in eine untere alkoholische Lösung, die gelb gefärbt ist und eine oben schwimmende, die beim Schütteln mit Benzol blaugrün, beim Schütteln mit Petroleum-Benzin dunkelgrün gefärbt erscheint.

Nachdem letztere sich abgeschieden hat, hebt man sie sofort ab und schüttelt die gelbe Weingeistlösung noch 2—3mal mit frischem Benzin, um sie völlig rein zn bekommen. Hiernach wäre nach G. Kraus das Chlorophyll ein Gemenge von 2 Farbstoffen: einem gelben, der in der weingeistigen Lösung zurückbleibt und Xanthophyll genannt wird, und einem blaugrünen, der in die Benzollösung übergeht und als Kyanophyll bezeichnet wird.

Nach Wiesner, Cohn u. a. ist aber das Kyanophyll nichts anderes, als reines, von gelbem Xanthophyll befreites Chlorophyll, denn es verhält sich bei optischer Prüfung im Spectroskop und bezüglich der Fluorescenz ebenso wie dieses, während Xanthophyll davon verschieden ist. Wiesner nennt deshalb das Kyanophyll schlechthin Chlorophyll, und das Gemenge von Xanthophyll und Kyanophyll, den natürlichen Farbstoff,

[1]) Naturforscher, 1877, S. 264.

bezeichnet er als Rohchlorophyll. Diesen Untersuchungen zufolge würde Chlorophyll nicht aus einem Gemenge zweier Farbstoffe (einem blaugrünen und einem gelben) bestehen, sondern wäre als eine einfache Verbindung zu betrachten, die in den Chlorophyllkörnern stets von einem gelben Farbstoff, dem Xantophyll, begleitet ist. Ein alkoholischer Auszug grüner Pflanzentheile enthält neben Chlorophyll auch das ebenso lösliche Xanthophyll. Die Färbung der Chlorophyllkörner hängt nach dieser Annahme von den Mischungsverhältnissen des Chlorophylls und Xanthophylls ab.

Der gelbe Farbstoff im Finstern erwachsener Keimlinge und Pflanzen, Etiolin genannt, gleicht dem gelben Farbstoff in den Chlorophyllkörnern, dem Xanthophyll, so vollständig, dass beide für identisch angesehen werden können. Versetzt man die gelbe Xanthophylllösung mit Salzsäure (oder Schwefelsäure), so nimmt die Flüssigkeit eine smaragdgrüne (spangrüne), endlich eine tiefblaue (indigoblaue) Färbung an. Dieselbe Farben-Veränderung tritt ein, wenn man das gelbe Pigment im Dunkeln erwachsener, sog. etiolirter Pflanzen, das Etiolin, mit Alkohol oder Aether auszieht und zur Lösung Salzsäure setzt. Vom Chlorophyll unterscheiden sich Etiolin und Xanthophyll wesentlich dadurch, dass ihre alkoholischen Lösungen im auffallenden Lichte keine Spur von Fluorescenz zeigen, während Chlorophylllösungen mit schöner rother Farbe fluoresciren.

Pringsheim hält das Etiolin und Xanthophyll nur für Modificationen des Chlorophylls, und letzteres für einen einfachen Farbstoff.

Sehr beachtenswerth ist die Thatsache, dass Prof. Hoppe-Seyler vor kurzer Zeit (1879) aus der heissen alkoholischen Chlorophylllösung zwei Farbstoffe, einen rothen (Erythrophyll) und einen grünen (Chlorophyllan) im krystallisirten Zustande erhalten hat.[1]) Beim Erkalten der nach Hoppe-Seyler's Methode (S. 517) aus frischen grünen Grasblättern bereiteten concentrirten heissen Chlorophylllösung scheiden sich über Nacht feine rothe Kryställchen aus, die im durchfallenden Lichte schön roth sind, an der Oberfläche einen grünlichen Schimmer zeigen, weiss silberglänzend erscheinen, in Wasser ganz unlöslich sind und in heissem Alkohol sich schwer lösen.

Dieser rothe Farbstoff, ein Begleiter des Chlorophylls, wurde schon früher von Bougarel aus frischen grünen Blättern in kleinen Krystallen dargestellt, indem er die Blätter zuerst mit Aether erschöpfte und dann mit ätherhaltigem Alkohol behandelte.[2]) Aus diesem Alkohol schieden sich rothe Kryställchen eines Farbstoffes aus, der in Wasser ganz und in Kali, Essigsäure, Salzsäure, Alkohol und Aether fast unlöslich ist und den Namen Erythrophyll erhielt.

---

[1]) Zeitschrift für physiol. Chemie, 3. Bd. (1879), S. 339—350.

[2]) Bulletin de la société chimique de Paris, 27. Bd., No. 10, S. 442; Centrlbl. f. Agric.-Chem., 8. Jahrg. (1879), S. 551.

Wird nach Abtrennung der Erythrophyll-Krystalle durch Filtration die nach Hoppe-Seyler's Methode bereitete alkoholische Lösung bei mässiger Wärme in Glasschalen auf dem Wasserbade verdunstet, der Rückstand mehrmals mit kaltem Wasser behandelt, dann in Aether gelöst, filtrirt und bei loser Bedeckung die Lösung zur Verdunstung hingestellt, so zeigen sich, wenn ein Theil des Aethers verdunstet ist, an der Wandung und am Boden des Gefässes körnige Krystalle, die im durchfallenden Lichte braun, im auffallenden Lichte dunkelgrün gefärbt sind. Diese Krystalle werden durch mehrfaches Auswaschen mit kaltem Alkohol, Auflösen in heissem Alkohol und in Aether gereinigt.[1]) Wegen der unzweifelhaft sehr nahen Beziehung, in welcher dieser krystallisirte Farbstoff zum grünen Farbstoff der Pflanzen steht, erhielt er von Hoppe-Seyler den Namen Chlorophyllan. Die mikroskopischen gewundenen Nadeln und Blättchen von dunkelgrüner Farbe besitzen die Consistenz von weichem Bienenwachs, schmelzen im gut getrockneten Zustande erst über 110 °, sind in kaltem Alkohol schwer löslich, leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform und Petroläther. Die Lösungen zeigen die bekannte rothe Fluorescenz der alkoholischen oder ätherischen Auszüge grüner Pflanzen und ein Spectrum, welches dem des Chlorophylls ebenfalls sehr nahe kommt. Hoppe-Seyler schliesst daraus, dass das Chlorophyllan zwar nicht vollkommen identisch ist mit dem Chlorophyll, aber in demselben jene Atomgruppe bildet, welche unter Einwirkung des Lichtes in der lebenden Pflanze die Kohlensäure-Zersetzung hervorbringt und in alkoholischen Chlorophylllösungen die Fluorescenz veranlasst.[2])

Als Mittel aus mehreren Bestimmungen ergab sich für Chlorophyllan folgende procentische Zusammensetzung:

C	73.24
H	9.72
N	5.68
O	9.52
P	1.38
Mg	0.34

Beim Schmelzen des Chlorophyllan mit Aetzkali hat Hoppe-Seyler als Hauptprodukt eine purpurrothe Säure erhalten, die Dichromatinsäure. welche selbst in verdünnter Lösung noch den Absorptionsstreifen des Chlorophylls zwischen B und C wahrnehmen lässt, nur in anderer Lage.[3])

[1]) Alle diese Manipulationen müssen im verdunkelten Zimmer vorgenommen werden.

[2]) Gautier hat schon früher „krystallisirtes Chlorophyll" aus Spinatblättern dargestellt, das viele Aehnlichkeit mit Chlorophyllan hat (Ber. d. chem. Gesellschaft 1880, S. 2382).

[3]) Zeitschrift f. physiol. Chemie, 4. Bd., S. 193.

Jedenfalls ist man durch die Untersuchungen von Hoppe-Seyler der Frage über die Bestandtheile des Chlorophylls näher getreten; wichtige weitere Ergebnisse sind noch zu erwarten.

Die elementare Zusammensetzung des Chlorophylls.

Da es noch nicht möglich war, das Chlorophyll unverändert vollkommen rein zu isoliren, so lässt sich bis jetzt nicht mit Sicherheit sagen, welche Elemente ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff sich an der Bildung desselben betheiligen. Auf Grund der oben mitgetheilten elementaren Zusammensetzung des Chlorophyllans ist kaum zu zweifeln, dass auch Stickstoff einen wesentlichen Bestandtheil des grünen Pflanzenfarbstoffs bildet. Man fand bisher bei Analysen des Chlorophylls zwischen 7 und 13 % Stickstoff; ein Theil desselben stammte aber jedenfalls von den schwer zu beseitigenden stickstoffhaltigen Substanzen (Eiweissstoffen) ab, die bei der bisherigen Darstellung des Farbstoffs mit in Lösung übergingen. Pfaundler konnte im Chlorophyll nur 0.037 % Stickstoff nachweisen, weshalb er es für stickstofffrei hält. Nach ihm enthält das Chlorophyll im Wiesengras

60.85 % Kohlenstoff,
6.39 % Wasserstoff,
32.78 % Sauerstoff.

Ausser den genannten Elementen nehmen an der Zusammensetzung des Blattgrüns noch kleine Mengen Eisen Antheil. Schon längst wurde durch Vegetationsversuche constatirt, dass eine geringe Quantität Eisen zur normalen Ausbildung des Chlorophylls absolut nothwendig ist, und dass Pflanzen, welche in eisenfreien Lösungen wachsen, selbst im vollen Sonnenlichte und unter ganz günstigen Vegetationsbedingungen schliesslich Blätter liefern, die nicht grün gefärbt sind, sondern ein bleiches, gelbliches Aussehen haben (Chlorose oder Bleichsucht der Pflanzen). Durch Zusatz nur einiger Tropfen irgend eines Eisensalzes (von essigsaurem oder schwefelsaurem Eisen, Eisenchlorid etc.) zu der Nährstofflösung, oder durch Bestreichen der chlorotischen Blätter mit einer Eisensalzlösung werden dieselben schon nach wenigen Tagen grün und nehmen ihre normale Farbe an. Daraus geht hervor, dass das Eisen bei der Bildung des grünen Farbstoffs eine wichtige Rolle spielt; es war aber bisher unentschieden, ob es einen wesentlichen und integrirenden Bestandtheil des Chlorophylls bilde oder nicht.

Vor einigen Jahren hat nun Wiesner durch Versuche festgestellt,[1])

[1]) Wiesner, die Entstehung des Chlorophylls. Wien, 1877, Verlag von Alfred Hölder.

dass eine sehr geringe Menge Eisen sich an der Zusammensetzung des Blattgrüns direkt betheiligt und dass das Chlorophyll, ähnlich wie der rothe Farbstoff des Blutes, eine eisenhaltige organische Verbindung bildet, in welcher das Eisen nicht direkt nachweisbar ist. Schüttelt man aber eine alkoholische Chlorophylllösung mit Benzol, dampft die grüne benzolhaltige Lösung im Wasserbade zur Trockne ab, äschert den Rückstand ein und löst die Asche in verdünnter Salzsäure, so lässt sich das Eisen mit Rhodankalium an der bekannten blutrothen Färbung der Flüssigkeit leicht erkennen.

Wiesner hat ferner ermittelt, dass sowohl das gelbe Xanthophyll als auch das gelbe Etiolin eisenhaltige Verbindungen sind. Er schliesst aus seinen Versuchen, dass die grüne Farbe des Chlorophyll aus dem gelben Etiolin oder aus Xanthophyll hervorgehe und dass letzteres die Muttersubstanz des Chlorophylls bilde.

Ob ausser Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Eisen noch andere Elemente, wie Phosphor, Kalium, Magnesium an der Zusammensetzung des Chlorophyll sich betheiligen, muss erst durch weitere Untersuchungen festgestellt werden.

d. Eigenschaften des Chlorophyll.

Eine Haupteigenschaft des Blattgrüns ist, dass es in Wasser vollkommen unlöslich ist. Blätter und andere grüne Pflanzentheile können in Wasser liegen, ohne dass dasselbe eine grüne Farbe annimmt. Wäre der grüne Pflanzenfarbstoff in Wasser löslich, so müsste das über eine Wiese rieselnde oder von den Baumblättern abrinnende Wasser grün gefärbt sein. Leicht lösbar ist aber Chlorophyll in Weingeist und Aether, dann in Schwefelkohlenstoff, Benzol, ätherischen und fetten Oelen. Erhitzt man eine alkoholische Chlorophylllösung bis zum Sieden, oder kühlt man sie durch Anwendung einer Kältemischung bis auf — 30 ° C. ab, so bleibt das Chlorophyll vollkommen unverändert — ein Beweis, dass weder hohe noch niedere Temperatur für sich im Stande ist, das Chlorophyll in Lösungen zu verändern.

In verdünnten Alkalien löst sich Chlorophyll und behält seine grüne Farbe bei; in verdünnten Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure) wird es schmutzig gelbgrün bis goldgelb; mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure nimmt es einen blaugrünen, zuweilen fast indigoblauen Ton an.

Die grün gefärbte salzsaure Lösung wird durch Einlegen von metallischem Zink durch die reducirende Wirkung des sich entwickelnden Wasserstoffs entfärbt und gelblich, beim Abdampfen auf dem Wasserbade aber

wieder grün, eine Erscheinung, welche darauf hindeutet, dass sich das Chlorophyll in der lebenden Pflanze wahrscheinlich aus einem im Zellensafte bereits vorhandenen farblosen Farbstoff (Leucophyll) durch Oxydation bildet, wodurch sich das rasche Ergrünen bleichsüchtiger Pflanzen am Sonnenlichte erklären würde.

Sachs hat durch Versuche nachgewiesen,[1]) dass alle Zellen, welche Leukophyll enthalten und später Chlorophyll bilden, durch concentrirte Schwefelsäure augenblicklich eine intensiv spangrüne Färbung annehmen, ganz so, wie man sie an gefärbten Chlorophyllkörnern beobachtet. Der Theil des Protoplasma in chlorophyllfreien Zellen, welcher sich später grün färbt, enthält hiernach bereits ein Chromogen (einen farblosen Stoff), das Leucophyll, welches durch concentrirte Schwefelsäure sich chlorophyllgrün färbt.[2])

Die optischen Eigenschaften des Chlorophyll und seine Erkennung durch spectroskopische Prüfung.

Fällt Sonnen- oder zerstreutes Tageslicht durch eine smaragdgrüne Chlorophyllösung, so gehen nur gewisse Lichtstrahlen hindurch, andere werden davon verschluckt oder absorbirt. Um zu erkennen, welche Lichtstrahlen des Spektrums absorbirt werden, bringt man die Chlorophylllösung in eine Glaswanne von etwa 50 mm Schichtendicke und untersucht das durchgegangene Licht im Spektroskop.[3]) Es zeigen sich dann im Spektrum gewisse dunkle Streifen (Bänder), die durch Absorption verschieden brechbarer Lichtstrahlen entstanden sind. Je nach der Concentration der Lösung und der Dicke der durchstrahlten Schichten erhält man verschiedene Absorptionsspectren, von welchen die wichtigsten nachstehend dargestellt sind.

(Siehe Abbildung S. 527.)

Sehr starke oder concentrirte Chlorophylllösungen (Absorptionsspectrum a) erscheinen im durchfallenden Lichte roth, weil sie nur einen Theil der rothen Lichtstrahlen und zwar die am wenigsten brechbaren (tief rothen) vor der Frauenhofer'schen Linie B durchlassen, alle übrigen Lichtstrahlen aber absorbiren, die im Spectroskop als ein dunkles Band erscheinen.

In verdünnterer, mässig concentrirter Lösung (Absorptionsspectrum b) werden alle violeten und blauen, ein kleiner Theil der grünen, dann ein

---

[1]) Flora, 1862, S. 162.

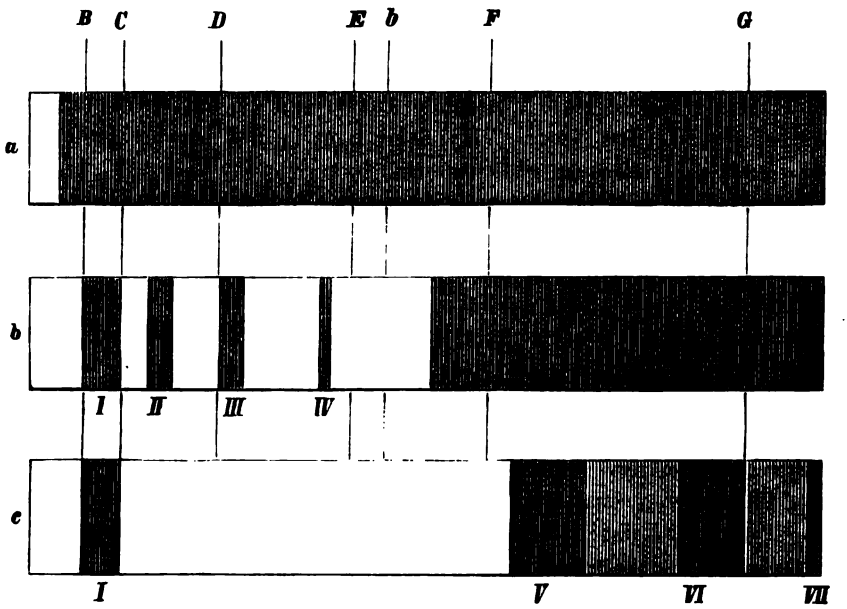
[2]) Vergl. damit die S. 184 erwähnte Wahrnehmung, dass Fichtenholz-Sägespäne durch concentrirte Schwefelsäure ebenfalls sehr schön gefärbt werden.

[3]) Sachsse a. a. O. S. 111.

Absorptionsspectra des Chlorophyll.

a. in sehr concentrirter Lösung;
b. in mässig verdünnter Lösung;
c. in sehr verdünnter Lösung.

Frauenhofer'sche Linien im Sonnenspectrum.



Theil der gelben und rothen Strahlen absorbirt. Man sieht daher bei der spectroskopischen Prüfung mit Sonnenlicht in der ersten Hälfte des Spectrums (Roth bis Grün) vier schmale dunkle Absorptionsbänder, und zwar das intensivste oder stärkste zwischen B und C der Frauenhofer Linien (Absorptionsband I), ein schwaches, bedeutend schmäleres Band im Orange zwischen C und D der Frauenhofer Linien (Absorptionsstreifen II), einen dritten schwachen Absorptionsstreifen im Grüngelb gleich hinter D, einen vierten Absorptionsstreifen im Grün zwischen D und E, unmittelbar vor der Linie E. Die Strahlen der zweiten Hälfte des Spectrums (die blauen und violeten) werden sämmtlich absorbirt und erscheinen als ein dunkles Band.[1])

[1]) Wer die Absorptionsspectra verschiedener anderer organischer Farbstoffe kennen lernen will, findet sie in Dr. H. Vogel, praktische Spectralanalyse. Nördlingen, Beck'sche Buchhandlung, 1877.

Hält man frische grüne Blätter verschiedener Pflanzen vor den Spalt des Spectralapparates, so sieht man, wenn das Blatt nur einigermassen dünn ist, die vier Absorptionsstreifen in der ersten Hälfte des Spectrums sehr deutlich.

Ist die Lösung sehr verdünnt (Absorptionsspectrum c), so sieht man zwischen B und C der Frauenhofer'schen Linien den sehr charakteristischen dunklen Absorptionsstreifen I, der sich selbst noch in Lösungen zu erkenen gibt, die nur schwach grünlich gefärbt sind.[1]) In der stärker brechbaren Hälfte des Spectrums (im Blau und Violet) treten 3 sehr charakteristische blaue Absorptionsstreifen auf, die mit V, VI und VII bezeichnet sind. Das letzte (VII.) Band fällt in das violete Ende des Spectrums, das vollständig absorbirt wird.[2])

Im Ganzen zeigt mithin das Blattgrün in alkoholischer Lösung 7 Absorptionsstreifen, zu deren vollständiger Beobachtung jedoch Sonnenlicht erforderlich ist.

Fällt Licht auf grüne Blätter, so gehen ebenfalls nicht alle Strahlen unverändert durch, sondern es werden von den Chlorophyllkörnern dieselben Strahlen absorbirt, wie von der alkoholischen Chlorophyllösung, nur sind alle Bänder gleichmässig verschoben und weiter gegen das rothe Ende hingerückt.[3])

Alkoholische oder ätherische Auszüge welker Blätter geben auch deutliche Chlorophyllspectren. Es scheint demnach beim Welken der Blätter das Chlorophyll keine tiefgreifende Veränderung zu erleiden (Liebermann).

Bekanntlich sind die violeten und blauen Strahlen des Sonnenspectrums vorwaltend chemisch wirkende, sie veranlassen die Zersetzung der Silbersalze und spielen in der Photographie eine grosse Rolle, während die rothen und gelben Strahlen so gut wie keine photographische Wirkung haben. Da nun von den Blättern alle violeten und blauen Lichtstrahlen (die sog. chemischen Strahlen) sehr energisch absorbirt werden, so ist leicht begreiflich, weshalb transparente grüne

---

[1]) Um die geringste Spur von Chlorophyll in einem Pflanzengewebe zu erkennen, extrahirt man eine Probe mit Alkohol und untersucht die Lösung spectroskopisch in einer Schichtdicke von 10 cm. Ist Chlorophyll vorhanden, so sieht man stets den Absorptionsstreifen I.

[2]) Die Lage der Bänder im Absorptionsspectrum des Chlorophylls erleidet nach der Natur des Lösungsmittels grössere oder geringere Verschiebungen nach dem rothen Ende des Spectrums. Das Band I liegt z. B. in einer mit Schwefelkohlenstoff bereiteten Lösung dem rothen Ende viel näher, als in einer Lösung mit Alkohol oder Aether.

[3]) Man kann dies am besten mit dem Sorby-Browning'schen Mikrospectralapparat beobachten. (Kraus, Chlorophyllfarbstoffe. Stuttgart, 1872.) — Die überraschende Wirkung Lommel's „gefärbter Brillen" bei Betrachtung einer sonnenbeglänzten Landschaft beruht auch z. Thl. auf der Absorption gewisser Lichtstrahlen durch die grünen Blätter (vergl. meinen Artikel „das Rüstzeug des modernen Forstmannes" in Judeich's Forst- und Jagdkalender 1876, 2. Thl., S. 17).

Blätter auf photographischen Platten oder auf frisch bereitetem photographischem Papier (Albuminpapier mit salpetersaurem Silber und Kochsalz getränkt), dem Lichte ausgesetzt, die Schwärzung des Papiers verhüten und keinen Eindruck hervorbringen.

Erkennung des Chlorophyll durch Fluorescenz. Im nahen Zusammenhange mit der Absorption steht eine andere charakteristische Eigenschaft des Blattgrüns, die Fluorescenz.

Lässt man auf die Oberfläche einer frischen, grasgrün gefärbten ätherischen Chlorophylllösung Sonnenlicht auffallen, so zeigt sie einen schönen blutrothen Schimmer, welcher als blutrother Lichtkegel besonders intensiv hervortritt, wenn man das einfallende Sonnenlicht durch eine Linse (Brennglas) concentrirt und den Strahlenbündel bei niederem Stande der Sonne (Morgens und Abends) von der Seite durch das Glas, oder Mittags bei hohem Stande der Sonne von oben auf die Flüssigkeit fallen lässt.[1]) Ist die Flüssigkeit sehr verdünnt, so nimmt der Lichtkegel eine schöne rosenrothe Farbe an.

In allen Fällen, wo es sich darum handelt, selbst sehr geringe Mengen von Chlorophyll in Pflanzentheilen nachzuweisen, macht man sich einen weingeistigen Auszug und prüft denselben im Spectroskop auf seine Absorptionsstreifen und dann auf Fluorescenz. Schon die ersten Spuren des Chlorophylls in ergrünenden Keimlingen, welche dem Auge entgehen, lassen sich auf diese Weise erkennen.

Gelbe Xanthophyll- oder Etiolinlösungen zeigen keine Spur von Fluorescenz, während benzolhaltige grüne Kyanophylllösungen (S. 521) ebenso roth fluoresciren, wie Chlorophylllösungen.

Zersetzung des gelösten Chlorophyll durch Licht und Luft. Das Blattgrün ist leider eine sehr unhaltbare Farbe. Schon vor 100 Jahren (1782) hat Senebier[2]) gefunden, dass Lösungen des Chlorophyll dem Sonnenlichte und der Luft ausgesetzt, alsbald ihre grasgrüne Farbe verlieren. Man kann sich von der ausserordentlich leichten Zersetzbarkeit des Chlorophyll leicht überzeugen, wenn man eine alkoholische Blattgrünlösung,

---

[1]) Fluorescirende Substanzen haben bekanntlich die Fähigkeit, die einzelnen gefärbten Lichtstrahlen, welche im Spectrum auseinandergelegt sind, in der Richtung nach dem wärmenden Theile des Spectrums umzuändern, z. B. Grün in Roth, Blau in Gelb, ja selbst die unsichtbaren chemischen Strahlen des Lichtes in Violet, Blau u. s. w. umzuwandeln.

Sehr schöne Fluorescenz besitzt auch Aesculin-, Chinin-, Lakmuslösung, dann ein Würfel von Uranglas, Flussspath etc.

[2]) Physikalisch-chemische Abhandlung über den Einfluss des Sonnenlichtes auf die 3 Reiche der Natur. Leipzig, 1785, 3. Thl., pag. 1 ff.

oder mit Chlorophylllösung grün gefärbtes Filtrirpapier im lufttrocknen Zustande bei Gegenwart von Luft (Sauerstoff) längere Zeit der Einwirkung des Sonnenlichtes aussetzt. Je intensiver das Licht und je verdünnter die Lösung ist, desto schneller tritt die Verfärbung ein.

Die Mittagssonne wirkt viel stärker als die Morgen- und Abendsonne, am langsamsten erfolgt die Zersetzung im diffusen Tageslichte. Unter diesen Umständen wird das Chlorophyll durch Sauerstoffaufnahme (Oxydation) zersetzt, die Flüssigkeit verliert ihre grüne Farbe und geht in Gelb oder Braungelb über. Da die Zersetzung des Blattgrüns auf Oxydation beruht, so ist zu dieser Verfärbung Luftzutritt durchaus nothwendig, Licht allein wirkt nicht verändernd auf Chlorophyll ein. Ebenso bleiben concentrirte alkoholische Lösungen im Dunkeln bei Luftzutritt wochenlang unverändert, erst wenn der Alkohol durch Oxydation in Essigsäure übergeht, wirkt diese Säure verändernd und zersetzend auf das Chlorophyll ein (Wiesner).

Verdünnte Lösungen werden unter sonst gleichen Verhältnissen immer rascher zerstört als concentrirte. Je leichter das Lösungsmittel Sauerstoff aufnimmt, desto schneller geht die Verfärbung am Lichte vor sich. Aus diesem Grunde zersetzt sich Chlorophyll in Terpentinöl gelöst schneller, als in alkoholischer Lösung, und in dieser wieder schneller, als in einer mit Aether bereiteten Lösung.[1]) Direktes Sonnenlicht hat selbstverständlich eine viel intensivere Wirkung als das diffuse Tageslicht.

Ueberhaupt ist zur Entfärbung oder Zerstörung des Chlorophylls viel intensiveres Licht nothwendig, als zu seiner Bildung. Wie bei der Entstehung, so sind auch bei der Zerstörung der grünen Farbe die hellleuchtenden, minder brechbaren Theile des Sonnenspectrums, die gelben und beiderseits benachbarten Strahlen die wirksamsten.[2]) Durch künstlich erzeugtes intensives Sonnenlicht hat jedoch Pringsheim nachgewiesen, dass die Zerstörung des Chlorophylls in allen Farben, im Roth, Gelb, Grün und Blau stattfinden kann.

---

[1]) Terpentinöl nimmt bekanntlich sehr leicht Sauerstoff auf und überträgt denselben an Chlorophyll so rasch, dass letzteres in Terpentinöl gelöst, sogar im Finstern zersetzt wird und sich entfärbt.

[2]) Es lässt sich dies leicht experimentell beweisen: Man füllt einen ziemlich hohen, schmalen Cylinder mit einer gesättigten rothen Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff, einen zweiten mit einer gelben Lösung von Kaliumbichromat, einen dritten mit einer blauen Lösung von Kupferoxydammoniak, einen vierten mit Wasser. In die Flüssigkeit eines jeden Cylinders hängt man, mittelst eines Drahtes an einen Kork befestigt, ein sorgfältig verkorktes Reagensrohr, das mit einer alkoholischen Chlorophylllösung gefüllt ist, und stellt diese vier Gläser an einen sonnigen Platz neben einander. Hinter der weissen und orangegelben Flüssigkeit erfolgt die Entfärbung zuerst, hinter der blauen zuletzt. (Sachs, Physiologie der Pflanzen.)

Die Zersetzung des gelösten Blattgrüns durch Licht und Sauerstoff gibt sich nicht nur durch die Verfärbung, sondern auch durch Aenderung des Absorptionsspectrums zu erkennen.

Zerstörung des Chlorophyll in den lebenden Blättern durch Sonnenlicht und Luft.

Durch vielfache Beobachtungen ist nachgewiesen, dass nicht nur Chlorophyllösungen bei Gegenwart von Sauerstoff durch Licht leicht verfärbt werden, sondern dass auch in den lebenden Blättern der Pflanzen eine theilweise Zerstörung und Verminderung des Chlorophylls eintritt, wenn dieselben der Einwirkung des starken, unmittelbaren Sonnenlichtes ausgesetzt sind und mehr Licht empfangen, als für ihr Wachsthum erforderlich ist. In diesem Falle werden die Chlorophyllkörner blassgrün und besonders bei Coniferen später oft ganz gelb. Diese chlorophyllzerstörende Wirkung der unmittelbaren Sonnenstrahlen ist die Ursache mancher Erscheinungen, die jeder aufmerksame Forstmann und Landwirth schon beobachtet hat. Ersterer weiss, wie schwierig die Nadeln junger Fichten und anderer Coniferen auf sonnigen Standorten ergrünen; es ist ihm bekannt, wie leicht junge grüne Blätter schattenertragender Gewächse, insbesondere der Nadelhölzer verblassen und sich mehr oder minder gelb färben, wenn sie plötzlich freigestellt und intensivem Sonnenlichte ausgesetzt werden, dass sie dagegen ihre normale grüne Farbe wieder erhalten, wenn man sie durch irgend ein Mittel gegen die direkte Wirkung der Sonnenstrahlen schützt und nur diffuses Licht auf sie einwirken lässt. Endlich ist bekannt, dass im intensiven Sonnenlichte die Oberseite der Blätter weniger grün gefärbt ist, als die beschattete Unterseite.

Ebenso lässt sich im Hochsommer in sonniger Lage an Coniferen durch Vergleichung der Nadeln der peripherischen Zweige mit denen der inneren Zweige hinsichtlich der Blattfarbe in der Regel ein grosser Unterschied constatiren. Sehr leicht und deutlich erkennbar ist dieser Unterschied an der Thuja occidentalis, am Wachholder etc., die an ihren Zweigenden gelblichgrün, im Innern aber mehr oder minder dunkelgrün gefärbt sind.

Die Sommertriebe vieler Weiden, Pappeln, Eichen erscheinen im Hochsommer bei freiem Stande und starker Beleuchtung auffallend blass im Vergleich zu jenen Sommertrieben, die an relativ schwach belichteten Standorten zur Entwickelung kommen. Manche Moose, die an sehr sonnigen Plätzen gelblich erscheinen, zeigen an schattigen Stellen eine schöne dunkelgrüne Färbung.

Aehnliche Erfahrungen macht der Landwirth. Er weiss, dass grüne Blätter, besonders solche von zarter Struktur (Tabak, Mais etc.) bei starkem Sonnenlicht eine hellere Färbung annehmen und erbleichen, dass sie aber im Schatten oder im zerstreuten Tageslichte nach kurzer Zeit wieder dunkelgrün werden.

Durch theilweise Beschattung eines Blattes gelingt es, Schattenbilder auf seiner grünen Fläche zu erzeugen, die aber wieder verschwinden, sobald das ganze Blatt entweder beschattet oder beleuchtet wird.[1]) Auf dieses Heller- und Dunklerwerden grüner Blätter, wenn sie abwechselnd hellem Sonnenlicht und diffusem Tageslicht oder tiefem Schatten ausgesetzt werden, machte Sachs im Jahre 1859 zuerst aufmerksam.

Alle diese Erscheinungen erklärt Wiesner durch die Annahme, dass durch intensives grelles Sonnenlicht eine partielle Zerstörung des Chlorophylls in den lebenden Blättern hervorgerufen werde,[2]) die bei längerer Einwirkung so weit gehen kann, dass ein Verbleichen der grünen Organe sich bemerklich macht. In heissen Sommern bei lange anhaltender Insolation kann dieses Verblassen oder die gelbliche Färbung den ganzen Sommer hindurch bleiben, wie z. B. bei Fichtenpflanzungen. Durch das Mikroskop lässt sich nachweisen, dass das Licht in diesen Fällen nur den grünen Farbstoff zerstört, ohne die Chlorophyllkörner selbst zu verändern. Bei verminderter mässiger Beleuchtung (im Schatten oder zerstreutem Lichte) können solche Pflanzen wieder ihre grüne Farbe annehmen. Es wird mithin durch dieses Verblassen oder Gelblichwerden der Tod der Blätter nicht herbeigeführt, zumal wenn die Pflanzen gut ernährt sind. Dieselben Blätter können denselben Process mehrfach durchmachen, ohne darunter Schaden zu leiden. In jugendlichen, im Ergrünen befindlichen Blättern wird der grüne Farbstoff durch grelles Licht viel schneller zerstört, als in ausgewachsenen, sattgrünen Organen.

Andere Botaniker führen die Ursache dieser Erscheinung auf eine Wanderung (Drehung) und Contraktion der Chlorophyllkörner zurück, welche in den lebenden Zellen durch intensives Sonnenlicht herbeigeführt werden. Im diffusen Tageslichte oder im Schatten kehren die Chlorophyllkörner wieder in ihre ursprüngliche normale Lage zurück.[3])

---

[1]) Legt man geschmeidige Bleistreifen um grüne Blätter, welche von der Mittagssonne stark beschienen werden, nimmt das Bleiband nach 20—30 Minuten ab, so findet man den Schatten desselben als dunkelgrünes Bild auf hellgrünem Grunde; verweilt dann das Blatt mehrere Minuten im diffusen Licht, so werden die hellen Theile ebenso dunkel, wie das Schattenbild, setzt man das letztere dagegen dem Sonnenlicht aus, so wird es so hell, wie der hellgrüne umgebende Theil, in beiden Fällen verschwindet also das Bild. Sachs fand, dass die Blätter solcher Pflanzen, die im Zimmer am Fenster oder an schattigen Orten im Freien erwachsen sind, sich in dieser Beziehung viel empfindlicher zeigen, als alte, im vollen Tageslicht ausgebildete Blätter.

[2]) Selbstverständlich ist die zerstörende Kraft des intensiven Lichtes der Mittagssonne viel stärker als die der Morgen- und Abendsonne.

[3]) E. Stahl in der Botan. Ztg., 37. Jahrg. (1880), No. 18—24. Naturforscher, 13. Jahrg. (1880), S. 345.

Die Möglichkeit der Zerstörung des Chlorophyll in der lebenden Pflanze durch Licht hat jüngst Pringsheim durch eine eigenthümliche neue Untersuchungsmethode (mikroskopische Photochemie), bei welcher concentrirtes, höchst intensives Sonnenlicht durch eine achromatische Linse von 60 mm Durchmesser erzeugt wird, unzweideutig nachgewiesen.[1]) Er hat zugleich erkannt, dass die durch intensives Sonnenlicht bewirkte Zerstörung des grünen Farbstoffes keine Wirkung der hohen Temperatur, sondern ein durch das Licht beeinflusster Verbrennungsact ist, der ausschliesslich von dem Vorhandensein von Sauerstoff in der umgebenden Atmosphäre bedingt wird. In sauerstofffreien Medien (Wasserstoff) findet die Zerstörung und Entfärbung des Chlorophylls nicht statt.

Bringt man ein Chlorophyll führendes Gewebe (einen Blattschnitt irgend einer beliebigen phanerogamen Wasser- oder Landpflanze) in gewöhnlicher Weise unter das Mikroskop, während man gleichzeitig auf die Ebene des Gesichtsfeldes an die Stelle, wo das Object befindlich ist, mittelst eines Heliostaten und einer Linse von beiläufig 60 mm Durchmesser im Focus das Bild der Sonne hinwirft, in welchem das Object dann förmlich eingetaucht erscheint, so kann man nach wenigen (3—6) Minuten die völlige Zerstörung des Chlorophylls beobachten. Das Object macht dann den Eindruck, als hätte es Tage lang im Alkohol gelegen. Der grüne Farbstoff in den Chlorophyllkörnern ist verschwunden, die Grundsubstanz derselben in ihren Formen ganz erhalten und auch in ihrer Beschaffenheit scheinbar wesentlich unverändert. Man kann bei diesen Versuchen mit sehr intensivem Sonnenlichte die Entfärbung ganz local und nach Willkür auf eine einzelne Zelle beschränken; denn die Zerstörung trifft nur die unmittelbar vom Lichte getroffene Stelle.

Unter allen Bestandtheilen des Zellinhaltes wird im künstlich erzeugten intensiven Sonnenlichte bei Gegenwart von Sauerstoff das Hypochlorin (S. 000) am leichtesten zerstört. Für die gewöhnlichen Lichtintensitäten, unter denen die Pflanze vegetirt, bildet das Chlorophyll dem Hypochlorin genügenden Schutz.

Lässt man das concentrirte Sonnenlicht länger einwirken, als zur Zerstörung des Chlorophylls nothwendig ist, so werden nach und nach auch die anderen Bestandtheile der Zelle, besonders das Protoplasma, verändert und zerstört, es wird die Bewegung desselben sistirt und es kann die Einwirkung des Lichtes bis zum Tode der Zelle gesteigert werden. Bei kurzer Dauer der Lichtwirkung wird blos der Farbstoff zerstört, die Lebensthätigkeit der Zelle aber nicht verändert. Was aus dem grünen Farbstoff bei seiner Zerstörung durch das Licht wird, konnte noch nicht nachgewiesen werden. Vielleicht wird das Chlorophyll dabei zu Kohlensäure und Wasser verbrannt.

Pringsheim hat durch diese Versuche auch nachgewiesen, dass die Zerstörung des Protoplasmas durch Licht ebenfalls auf einer Oxydation (Verbrennung) beruht, die hervorgerufen wird durch die mit der wachsenden Lichtintensität ungemein gesteigerten Athmung der Pflanzen. Mit der Intensität des Lichtes nimmt die Affinität des Sauerstoffes zu den verbrennlichen Stoffen im Innern der Zelle zu.

---

[1]) Berliner Monatsberichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 1879, S. 532.

Einrichtungen zum Schutze des Chlorophylls gegen die zerstörenden Wirkungen intensiven Lichtes.

Wiesner machte darauf aufmerksam, dass in den Pflanzen sehr verschiedene Schutzmittel vorhanden und Einrichtungen getroffen sind, um die jugendlichen, im Ergrünen begriffenen Chlorophyllkörner der Einwirkung grellen Lichtes zu entziehen.[1])

Es sollen hier nur einige derselben angeführt werden:

Den mangelhaftesten Schutz gegen starke Lichtwirkungen findet man an jenen Pflanzen, welche nur im tiefen Schatten oder unter dem Schutze anderer Gewächse gedeihen, also nur geringen Lichtwirkungen ausgesetzt sind. Dies lehren die im Schatten lebenden Moose, welche auf sonnigen Standorten verbleichen und verkümmern. Die Blätter der an sonnigen Orten vorkommenden Moose schützen sich gegenseitig durch ihren dichtgedrängten Stand.

Bei Pflanzen, die auf sonnige Standorte angewiesen sind, dient nicht selten zum Schutze gegen starke Lichteinwirkung eine stark cuticularisirte, glänzende Oberhaut, welche wenig Licht durchlässt, wie dies z. B. an den Blättern der Nadel- und Laubbäume der Fall ist, oder es wird das Licht durch einen mehr oder minder dichten Haarüberzug abgeschwächt, wie z. B. an den Blättern der Silberpappel.

Oft erhält sich der Haarfilz an der Oberseite der Blätter nur so lange, bis ein vollständiges Ergrünen der Chlorophyllkörner eingetreten ist, wie beim Huflattig.

Als ein Schutzmittel zur Erhaltung des Chlorophylls erweist sich auch die verschiedenartige Faltung und Einrollung der aus der Knospe heraustretenden Blätter. Schieben sich dieselben flach aus der Knospe hervor und treten sie direkt an's helle Licht, wie bei der Fichte und anderen Coniferen, so erfolgt, falls sie nicht durch Haarüberzüge oder in anderer Weise gegen zu starke Beleuchtung geschützt sind, nur ein langsames Ergrünen. Hierin liegt der Hauptgrund des schwierigen Ergrünens der an sonnigen Standorten befindlichen Coniferen. Mit der Entwicklung der stark reflectirenden Cuticula der Blätter erwächst dem Chlorophyll derselben ein bedeutender Schutz.

Sehr häufig sind junge Blätter durch ihre Lage vor starker Lichtwirkung geschützt. Man kann an vielen Pflanzen beobachten, dass junge im Ergrünen begriffene Blätter ziemlich aufrecht stehen und dass sie sich erst horizontal ausbreiten, wenn die Chlorophyllkörner lebhaft ergrünt und die Blätter herangewachsen sind. So lange die jungen Blätter vertikal gestellt sind, fallen die Strahlen der Mittagssonne nur unter kleinen Winkeln auf die Blattflächen und sie sind dadurch dem Einflusse starker Beleuchtung entzogen; erst wenn die Blätter dieser Pflanzen lebhaft ergrünt und gegen Lichtwirkung nicht mehr so empfindlich sind, nehmen sie eine solche (horizontale) Lage an, dass die Sonnenstrahlen senkrechter auf ihre ebene Fläche fallen können.

An den jungen Blättern der Gräser, der Wurzelgewächse, des Oleanders u. s. f. kann man diese Erscheinung leicht beobachten.

---

[1]) Wiesner, die natürlichen Einrichtungen zum Schutze des Chlorophylls der lebenden Pflanze. Wien, 1876.

Sehr häufig stehen auch junge ergrünende Blätter so lange unter dem Schutze anderer, bis sie völlig ergrünt sind und direktes Licht ertragen können. Junge Laubblätter werden oft von älteren oder von grossen Nebenblättern bedeckt, die als Lichtdämpfer wirken.

Die meisten Pflanzen sind demnach durch ihre Organisation gegen die Nachtheile starker Beleuchtung so geschützt, dass nur bei abnorm intensiver Beleuchtung eine partielle oder vollständige Vernichtung ihres grünen Pigments erkennbar ist.

Gleichzeitige Bildung und Zerstörung von Chlorophyll in den lebenden Blättern.

Es gibt eine Reihe von Erscheinungen, die sich ungezwungen nicht anders erklären lassen, als durch die Annahme, dass im lebenden Protoplasma der grünen Blätter eine Zerstörung des Chlorophylls nicht nur bei grellem Sonnenlichte, sondern auch bei jenen Helligkeiten stattfindet, die zur Assimilation (Kohlensäurezersetzung und Bildung neuer organ. Stoffe) ausreichend sind. Die meisten Forscher nehmen daher an, dass innerhalb gewisser Lichtintensitäten im grünen Protoplasma der Blattzellen gleichzeitig und stetig zwei entgegengesetzte Processe, nämlich Zerstörung und Neubildung des Chlorophyllfarbstoffes nebeneinander hergehen. Es wird nicht nur fortwährend Chlorophyll gebildet, sondern gleichzeitig auch ein Theil desselben zersetzt, so dass nur jene Pflanzentheile grün bleiben können, in denen eine stete Neubildung von Chlorophyll stattfindet.

So lange beide Processe — der Zerstörungs- und Neubildungsprocess — sich das Gleichgewicht halten, kann man an den Pflanzen eine Veränderung bezüglich ihrer grünen Farbe nicht wahrnehmen, sobald aber im intensiven direkten Sonnenlichte mehr Chlorophyll zerstört als gebildet wird, oder sobald bei Entziehung von Licht die zerstörte Chlorophyllsubstanz nicht wieder ersetzt wird, tritt das Xanthophyll mehr und mehr hervor und es verblassen solche Pflanzen oder werden gelb gefärbt. Das sichtbare Chlorophyll in den Blättern ist gewissermaassen die Differenz zwischen dem entstandenen und dem wiederverschwundenen Farbstoff.

Zerstörung des Chlorophylls im Dunkeln.

Bringt man grüne Pflanzen aus dem Licht in einen finstern Raum, oder wird ein Blatt einer am Lichte stehenden Pflanze mit einem undurchsichtigen Körper umhüllt, so hört die Assimilation oder Blattthätigkeit auf, die Chlorophyllkörner verlieren nach einigen Tagen ihre Stärkeeinschlüsse bis auf die letzte Spur,[1]) zugleich verändern sie ihre Form und Farbe, und

[1]) Man kann deshalb die Blätter einer Pflanze im Dunkeln vollständig entstärken.

die Blätter werden zuerst bleich, dann gelblich fleckig, endlich gelb von hervortretendem Xanthophyll.

Durch mikroskopische Untersuchung hat Sachs nachgewiesen, dass bei Lichtabschluss nicht blos der Farbstoff der Chlorophyllkörner zerstört wird, sondern dass auch die protoplasmatische Grundmasse derselben aus den betreffenden Zellen auswandert, und somit ein vollständiges Verschwinden der Chlorophyllkörner eintritt. Diese Entfärbung und Entleerung der Blattzellen im Finstern geschieht um so schneller, je höher die Temperatur ist.

Bei lichtbedürftigen Pflanzen tritt dieses Gelbwerden und allmähliche Absterben schon ein, wenn sie zu stark beschattet werden, also zu wenig Licht erhalten. Man kann dies am Absterben des Grases, der Unkräuter etc. im Dunkeln eines geschlossenen Holzbestandes oder zwischen dichtem Klee beobachten, dann an dem Absterben lichtbedürftiger Holzpflanzen (Eichen, Kiefern, Lärchen, Birken u. s. w.) durch Ueberschirmung schnell wachsender Bäume.

Es gibt indes auch Pflanzen, welche im Dunkeln selbst Monate lang ihre grüne Farbe beibehalten.

Die Zerstörung des Chlorophylls in der Finsterniss wird nach Wiesner's Auffassung nicht durch Oxydation, sondern durch eine in den Blattzellen bei Lichtabschluss stattfindende reichliche Bildung organischer Säuren bedingt, die zersetzend auf den grünen Farbstoff einwirken, sobald im Finstern oder bei ungenügender Lichtintensität die Thätigkeit des Protoplasmas erlischt. Findet die Bildung organischer Säuren bei im Dunkeln aufbewahrten Pflanzen nicht statt, so bleiben diese grün. [1])

Verlieren die chlorophyllführenden Blattzellen aus irgend einem anderen Grunde ihre Lebensthätigkeit, d. h. die Fähigkeit der Assimilation, wie im Herbste vor dem Blattabfall, oder bei anhaltender Trockenheit, bei Mangel an Nährstoffen u. dergl., so erleiden die Chlorophyllkörner ganz ähnliche Veränderungen, wie im Finstern. In allen diesen Fällen wird das zerstörte Chlorophyll nicht mehr ersetzt und die Blätter werden durch Xanthophyll gelb gefärbt.

---

[1]) Man kann indessen auch annehmen, dass nach Beendigung der Thätigkeit des Protoplasmas der von den Blättern aufgenommene Sauerstoff nicht mehr zum Stoffwechsel (zur chemischen Umwandlung organischer Stoffe) verbraucht, sondern zur Oxydation organischer Bestandtheile und zur Zersetzung des Chlorophylls verwendet wird.

Zerstörung des lebenden Chlorophylls durch Kälte und Licht (Winterfärbung immergrüner Gewächse).

An manchen wintergrünen Holzgewächsen, namentlich an der Mehrzahl unserer Nadelhölzer, an Kiefern, Fichten, Tannen, Weymuthskiefern, noch mehr aber am Bux in unseren Gärten, an Taxus-, Thuja- und Juniperusarten kann man beobachten, dass mit Eintritt der kalten Jahreszeit die Blätter jener Zweige, die frei in die Luft ragen, ihre grüne Farbe verlieren und sich entweder gelblich grün, gelb oder schmutzig rothbraun (lederbraun) färben, so dass man die Blätter für halb abgestorben halten könnte, wenn sie im Frühlinge nicht wieder ihre natürliche grüne Farbe annehmen würden. Diese Farbenveränderung zeigt sich ausnahmslos nur an den Blättern jener Zweige, die frei in die Luft ragen, also der Einwirkung des Lichtes und der Wärmeausstrahlung (Kältewirkung) ausgesetzt sind; die Unterseite der Blätter und jene Organe, die im Innern der Krone oder des Strauches sich befinden und durch andere Blätter gedeckt oder beschattet sind, behalten ihre grüne Farbe, ebenso wie die beschirmten Pflanzen im Innern eines Holzbestandes.

Bei dieser winterlichen Färbung wird das Chlorophyll in ähnlicher Weise verändert, wie durch Einwirkung von Säuren, was sich durch spectroskopische Untersuchung am Absorptionsspectrum nachweisen lässt. Kraus und Wiesner nehmen daher an, dass bei der Winterfärbung eine partielle Desorganisation des Protoplasmas der chlorophyllführenden Zellen eintritt, welche den Zutritt des sauren Zellsaftes zu den Chlorophyllkörnern gestattet, und eine Zerstörung des grünen Farbstoffes derselben zur Folge hat. Die Desorganisation des Protoplasmas greift aber in diesem Falle nicht so tief in das Leben der Zellen ein, dass eine Tödtung der letzteren erfolgt. Demnach darf dieser Process als eine leichte Erkrankung angesehen werden, die durch die Frühlingswärme resp. durch die Neubildung von Chlorophyll wieder gehoben wird. Die verfärbten Blätter werden schon grün, wenn man die betreffenden Pflanzen oder abgeschnittene Zweige derselben (in Wasser gestellt) auf einige Zeit (1—3 Wochen) in einem warmen Zimmer an das Fenster stellt. Ich habe dieses Ergrünen im warmen Zimmer an Thujazweigen schon mehrmals beobachtet.

Ueber die Ursache der winterlichen Verfärbung immergrüner Gewächse sind die Meinungen getheilt. G. Kraus sieht sie ausnahmslos als eine Wirkung der Kälte an und stützt sich auf die Thatsache, dass alle Blätter, die sich während kalter Nächte bereifen, missfarbig werden, während alle nicht vom Reif getroffenen Blätter oder Blattstellen unverfärbt bleiben. Dass nur die freien, unbedeckten Blätter die Farbenveränderung zeigen, erklärt sich nach der Kraus'schen Annahme dadurch, dass gerade diese durch Wärmeausstrahlung der Kältewirkung am meisten ausgesetzt sind.

Hiergegen macht Batalin darauf aufmerksam, dass selbst bei sehr grosser Kälte (—20° R.) und bei starken Winden an den Blättern der inneren Zweige keine merkliche braune Färbung wahrzunehmen ist. Askenasy setzte sogar einen Thujazweig in einer Kältemischung 36 Stunden lang bei Lichtabschluss einer Temperatur von —9 bis —20° C. aus und konnte nicht den geringsten Farbenunterschied bemerken.

Diese Erfahrungen sprechen dafür, dass die winterliche Verfärbung der Blätter sowohl durch Sonnenlicht als durch Kälte herbeigeführt wird. Sie findet bei Eintritt des Frostes nur an den dem direkten Sonnenlichte ausgesetzten Blättern statt, in welchem das Chlorophyll durch Licht ganz oder theilweise zerstört worden ist. Für diese Ansicht sprechen auch mehrfache Beobachtungen, die ich in meinem Garten zu Aschaffenburg Ende Oktober 1877 gemacht habe. Nach einigen Nachtfrösten waren die Blätter mehrerer Thujasträucher auf der Licht- oder Südseite vollständig rothbraun, während die Blätter der Schatten- oder Nordseite, ferner jene, die im Innern des Strauches sich befanden, ebenso die Rückseite der entfärbten Blätter noch ihre volle grüne Färbung zeigten.

Es unterliegt demnach wohl keinem Zweifel, dass als Ursache der Winterfärbung immergrüner Blätter die combinirte Wirkung von Licht und Kälte anzusehen ist. Wahrscheinlich werden die Chlorophyllkörner durch Frost in einen Zustand gebracht, in welchem ihr Farbstoff schon durch das schwache Sonnenlicht im Winter zerstört wird. Da eine Neubildung von Chlorophyll bei der niederen Wintertemperatur nicht mehr stattfindet, so muss eine Entfärbung der beleuchteten Blätter eintreten.

Eine grössere Reihe von Untersuchungen, welche Haberlandt in Wien im Jahre 1875/76 ausführte, überzeugten ihn, dass die erwähnte Winterfärbung immergrüner Blätter auf 3 verschiedenen physiologischen Vorgängen beruht:

Die winterliche Gelbfärbung immergrüner Blätter, eine namentlich an Coniferen (an Thuja, Pinus, Taxus) ziemlich häufige Erscheinung, tritt schon im Herbste, oft lange vor Eintritt des Winters ein. Ausnahmslos sind es aber nur die dem Lichte ausgesetzten Blätter, welche entweder allein oder doch um vieles rascher verfärbt werden, als die beschatteten Theile.

Diese winterliche Gelbfärbung erklärt sich dadurch, dass durch die Lichtwirkung eine unausgesetzte Zerstörung des vorhandenen Chlorophylls bei mangelnder Neubildung stattfindet. Um diese Zerstörung ersichtlich zu machen, muss noch eine bestimmte Temperaturerniedrigung hinzutreten, wie sie in Herbstnächten oft vorkommt.

Stellt man gelbe Thujazweige in Wasser und lässt sie in einem warmen Zimmer in der Nähe des Fensters stehen, so ergrünen sie wieder nach 1—3 Wochen. Stellt man sie in's Dunkle, so ändert sich ihre gelbe

Färbung nicht im geringsten, weil bei Lichtabschluss trotz genügender Wärme keine Neubildung von Chlorophyll erfolgt.

Die winterliche Braunfärbung tritt bei Thujen, Wellingtonien, bei Taxus, Segnoïen u. s. w. ebenso häufig ein, wie die Gelbfärbung. Man beobachtet sie stets auch an den der Lichtwirkung und Wärmeausstrahlung ausgesetzten Theilen. Sie tritt an den beleuchteten Stellen aber nur nach vorausgegangenen Frösten ein, wodurch sie sich wesentlich von der Vergilbung ausdauernder Blätter unterscheidet.

Durch Einwirkung der Kälte wird ein Theil des Chlorophylls in einen rothbraunen Farbstoff umgewandelt, der durch Alkohol und Aether extrahirbar ist und bei spectroskopischer Untersuchung viel Aehnlichkeit mit dem Säure-Chlorophyll zeigt. Es ist daher wahrscheinlich, dass durch die Kälte zunächst das Protoplasma getödtet wird. Dieses todte Protoplasma ist aber für die organischen Säuren im Zellsafte durchlässig, und diese wirken dann zersetzend auf das Chlorophyll ein.

Wenngleich die winterliche Bräunung der Blätter als eine unmittelbare Folge der Frostwirkung angesehen werden kann, so ist doch auch das Licht dabei betheiligt, indem schon im Herbste vor Eintritt der Winterfärbung im Zellinhalt der dem Lichte ausgesetzten Theile gewisse Chlorophyll modificirende Stoffe auftreten, die bei Eintritt der Kälte die Verfärbung hervorzurufen im Stande sind.

Eine Rothfärbung ausdauernder Blätter kann häufig bei Sedum, Sempervivum (Hauswurz), bei Saxifragen, bei Ilex und anderen Pflanzen beobachtet werden. Sie tritt oft schon mit Beginn der Vegetationsruhe so frühzeitig auf, dass der Ausdruck Winterverfärbung nicht mehr zutreffend ist. Sie ist auf die Entstehung eines besonderen Farbstoffs zurückzuführen bei dessen Bildung unter Umständen das Licht entbehrlich ist.

Zerstörung des Chlorophylls durch Einwirkung von Säuren. Sowohl die organischen wie die mineralischen Säuren wirken zerstörend auf Chlorophyll ein, wenn sie mit demselben in dierekte Berührung kommen.

Versetzt man eine alkoholische Chlorophylllösung mit einigen Tropfen Essigsäure, Aepfelsäure, Weinsteinsäure, Citronensäure, so wird sie sofort gelbgrün oder bräunlichgrün. Selbst auf Zusatz von sauren Salzen (saurem weinsteinsaurem Kalium) tritt nach 24 Stunden eine Verfärbung ein. Durch spectroskopische Untersuchung lässt sich leicht nachweisen, dass das durch Säuren oder saure Salze zersetzte Chlorophyll ein anderes Absorptionsspectrum zeigt, als der unveränderte grüne Farbstoff.

Bringt man zu Chlorophylllösungen nur eine Spur Salzsäure oder

Schwefelsäure, so färbt sich die Flüssigkeit augenblicklich gelb oder bräunlichgelb; fügt man mehr Säure hinzu oder lässt man concentrirte Salzsäure einwirken, so bildet sich ein blaugrüner Farbstoff (Fremy's Phyllocyanin) und die Flüssigkeit wird blaugrün gefärbt. Schüttelt man diese blau gewordene Lösung mit Aether oder mit Benzol, so färben sich diese gelb (von gelöstem Phylloxanthin), während die untere salzsäurehaltige Schicht Phyllocyanin enthält und blaugrün gefärbt ist (Fremy's Versuch S. 520).[1])

Bekanntlich reagirt der Zellsaft der Blätter mehr oder minder sauer, weil er entweder freie organische Säuren oder saure Salze gelöst enthält (S. 273). Man sollte daher glauben, dass das grüne Pigment neben diesem sauren Pflanzensaft nicht bestehen könnte. Die tägliche Beobachtung lehrt aber, dass das Chlorophyll in den Blättern keinen Schaden leidet; es muss also offenbar in den grünen lebenden Blättern ein Schutzmittel gegen die Einwirkung des sauren Zellsaftes vorhanden sein. Aus den früheren Darlegungen wissen wir, dass die Chlorophyllkörner, so lange die Zelle lebt, von Protoplasma umschlossen sind; erst wenn die Zelle abstirbt oder getödtet wird, ist kein oder nur todtes Protoplasma vorhanden. Das lebende Protoplasma unterscheidet sich aber vom todten u. A. dadurch, dass es für zahlreiche Körper (Farbstoffe, Salze u. s. w.) undurchlässig ist. Es liegt daher sehr nahe, mit Wiesner anzunehmen, dass es auch für Säuren und saure Salze undurchlässig sei. Ist dies der Fall, so kann der saure Pflanzensaft, so lange die Zelle lebt, in das die Chlorophyllkörner umschliessende Protoplasma nicht eindringen und sie sind dadurch vor der zerstörenden Wirkung desselben geschützt. Die Chlorophyllkörner kommen mit dem sauren Pflanzensaft erst in Berührung und verlieren ihre grüne Farbe, wenn die Zellen im Herbst absterben, oder wenn das Protoplasma durch Siedehitze oder durch Frost und rasches Aufthauen getödtet wird. Taucht man frische grüne Blätter von Sauerklee (Oxalis acetosella), deren Saft stark sauer reagirt, nur einen Augenblick in siedendes Wasser ein, so nehmen sie sofort eine schmutzig bräunliche Farbe an.

Lässt man grüne Blätter derselben Pflanze in einem von einer Kältemischung umgebenen Gefässe gefrieren, so bieten sie nach dem Aufthauen genau dasselbe Bild wie die der Siedehitze ausgesetzten Blätter dar. In beiden Fällen wurde das die Chlorophyllkörner umschliessende Protoplasma getödtet, hierdurch ist es für den sauren Pflanzensaft durchlässig geworden, und dieser wirkte zerstörend auf das Chlorophyll ein. Je reicher ein Pflanzensaft an Säuren oder sauren Salzen ist, je saurer er reagirt, desto rascher erfolgt in getödteten Zellen die Zerstörung des grünen Farbstoffs.[2])

---

[1]) C. Krauss nennt den durch Einwirkung von Säuren aus Chlorophyll hervorgehenden gelben Farbstoff Acidoxanthin, das andere Spaltungsprodukt, welches mit den Säuren die blauen und grünen Verbindungen bildet und im freien Zustande grün gefärbt ist, nennt er Chlorin.

[2]) Um gekochtem Gemüse, z. B. Bohnen die grüne Farbe zu erhalten, setzen unsere Köchinnen demselben etwas Soda (Natriumcarbonat) zu. Es werden dadurch die freien Säuren und sauren Salze im Pflanzensafte neutralisirt und für Chlorophyll unschädlich gemacht. Dass das Chlorophyll in gewissen Pflanzen der Siedehitze widerstehen kann, sehen wir am Spinat und Grünkohl.

Dieselben Erscheinungen, welche durch Kochen oder durch Frost und Aufthauen herbeigeführt werden, treten höchst wahrscheinlich auch beim Absterben der Blätter im Herbst, d. h. beim Verschwinden des Protoplasmas aus den Zellen ein; der saure Zellsaft kommt dann in direkte Berührung mit den Chlorophyllkörnern und zerstört das grüne Pigment in kürzerer oder längerer Zeit.

Kocht man frische Eichenblätter, Weiden- oder Pappelblätter mit Wasser, so färben sie sich auch mehr oder minder bräunlichgrün. Die in diesen Blättern auftretende Gerbsäure wirkt in getödteten Zellen in ähnlicher Weise zersetzend auf das Chlorophyll ein, wie alle anderen organischen Säuren, nur scheint die Wirkung desselben schwächer zu sein. Versetzt man eine concentrirte alkoholische Chlorophylllösung mit einer reichlichen Menge Gerbsäurelösung, so nimmt die Flüssigkeit nach den Beobachtungen Wiesner's eine schmutzig grünbräunliche Farbe an; lässt man die Lösung in einer flachen Schale stehen oder bringt sie durch Schütteln mit möglichst viel Luft in Berührung, so scheidet sich mit der Zeit ein schmutzig bräunlicher Niederschlag (wahrscheinlich eine Verbindung des Gerbstoffs mit oxydirtem Chlorophyll) ab. C. Kraus glaubt daher, dass die braunschwarze Färbung in absterbenden gerbstoffreichen Blättern (Eichen-, Weiden-, Pappelblättern) von einer direkten Einwirkung des Gerbstoffs auf das Chlorophyll herrühre.

Beschädigung der Vegetation durch saure Gase.

Nachdem uns nun bekannt ist, wie leicht Chlorophyll durch Säuren zerstört wird, so ist die bekannte Thatsache, dass saure Gase in der atmosphärischen Luft nicht selten schon grosse Beschädigungen an Wald- und Feldfrüchten veranlasst haben, leicht begreiflich.[1]) Alle jene industriellen Etablissements, welche der Atmosphäre in grösseren Quantitäten saure Gase, namentlich schwefelige Säure (Dämpfe verbrannten Schwefels), Salzsäuregas oder auch Chlorgas zuführen, können auf die benachbarte Vegetation einen nachtheiligen Einfluss ausüben und unter Umständen dieselbe ganz zerstören. Früher kamen solche Beschädigungen des Waldes und der Feldfrüchte häufiger und in grösserem Umfange vor, als jetzt, wo die schädlichen sauren Gase durch verbesserte Einrichtungen besser condensirt oder durch Anlage hoher Kamine in Folge starker Verdünnung mit Luft unschädlicher gemacht werden.

Am häufigsten kommen Beschädigungen der Vegetation durch Einwirkung von schwefeliger Säure vor, die u. A. durch Verbrennen schwefelhaltiger Steinkohlen[2]) oder durch Rösten schwefelhaltiger Erze gebildet wird. Deshalb ist der Rauch von Hüttenwerken (Rösthütten) und starker Steinkohlenrauch am meisten zu fürchten. Der nachtheilige Einfluss der

---

[1]) Robert Hasenclever „Ueber die Beschädigung der Vegetation durch saure Gase." Berlin, Springer, 1879.

[2]) Der Schwefelgehalt der Steinkohlen schwankt zwischen 0.50 und 7 %. Man findet den Schwefel in der Kohle nicht frei, sondern als doppelt Schwefeleisen (Schwefelkies).

schwefeligen Säure macht sich daher häufig in der Nähe von Rösthütten und solchen Fabriken, wo grosse Mengen von Steinkohlen verbrannt werden, wie in der Umgebung von Glasfabriken, von grösseren Ziegeleien mit niedrigen Essen, Eisenwerken etc. geltend.

In engen, tiefeingeschnittenen Thälern kann sogar der Lokomotivrauch schädlich wirken, wenn er bei feuchter drückender Luft das Thal erfüllt.

Eine schädliche Einwirkung von Salzsäuregas hat man früher in Belgien und England in der Nähe der zahlreichen Soda- und Salzsäurefabriken oft beobachtet. Jetzt wird das Gas viel sorgfältiger condensirt, so dass nur sehr geringe Mengen in die Luft übergehen.

Die nachtheilige Wirkung saurer Gase und Dämpfe und speciell der schwefligen Säure im Hütten- und Steinkohlenrauch auf Pflanzen besteht darin, dass namentlich bei feuchtem Wetter die Blätter dieses saure Gas aufnehmen[1]), das eine zerstörende Wirkung auf das Chlorophyll ausübt. In Folge dessen verlieren die Bäume und Feldfrüchte ihre lebhafte grüne Farbe, sie bekommen ein fahles Ansehen, bei jungem Getreide, jungem Grase werden nach Beobachtungen von Stöckhardt die Spitzen der Blätter zuerst roth, dann gelb und endlich weiss; an Coniferennadeln bilden sich nach Schröder's Beobachtungen rothe Spitzen, und für die Blätter von Laubbäumen ist charakteristisch, dass sie meist roth, gelb oder braunroth gefleckt werden; später schrumpfen sie zusammen, welken und sterben ab. Durch Einwirkuug von Salzsäuregas werden die Baumblätter röthlichbraun gerändert. Wiederholen sich diese Erscheinungen mehrere Jahre, so sterben die Bäume allmählich ab.

Die Nadelhölzer sind viel empfindlicher als die Laubhölzer. Schröder hat beobachtet, dass unter den Nadelhölzern die Tanne die geringste Widerstandsfähigkeit besitzt, dann kommt die Fichte und hierauf folgt die Kiefer. Unter den Laubhölzern widerstehen die Ahornarten und die Eichen der Einwirkung saurer Dämpfe am längsten. Die Obstbäume scheinen sehr empfindlich zu sein, ebenso junges Getreide, junges Gras und junger Klee, weniger die Kohl- und Wurzelgewächse.

Aehnliche Erscheinungen, wie die oben beschriebenen, können an Blättern auch durch Frost, Dürre, durch Pilze, Insekten (sei es als Larve oder im entwickelten Zustande) hervorgerufen werden. Es ist daher bei

---

[1]) In feuchter Luft geht die Aufnahme der schwefligen Säure schneller von Statten, als in trockner Luft. Bei feuchten Südwest- und Westwinden leidet daher die Vegetation durch Einwirkung saurer Dämpfe mehr, als bei trockenen Nordost- und Ostwinden. Die schwefligo Säure geht theilweise schon in der Luft, theils in den Blättern durch Oxydation in Schwefelsäure über.

der Beurtheilung der Beschädigung der Vegetation durch saure Gase Vorsicht dringend geboten. Durch chemische Analyse kann man in den durch schweflige Säure beschädigten Blättern in der Regel grössere Mengen von Schwefelsäure nachweisen, als in gesunden Blättern desselben Standorts.[1])

c. Bildung des Chlorophyll und der Chlorophyllkörner in den Pflanzen.

Mit Untersuchungen über die Entstehung des grünen Farbstoffes und der Chlorophyllkörner in den Pflanzen haben sich schon verschiedene Forscher (Mulder, Mohl, Gries, Sachs, Böhm u. a.), in letzterer Zeit namentlich Professor Wiesner in Wien und sein Assistent K. Mikosch beschäftigt.

Auf Grund der umfassenden Arbeit Wiesner's[2]) machen wir uns gegenwärtig über die Entstehung des Chlorophylls folgende Vorstellung: Sowohl in den Keimblättern der Samen als auch in den im Frühjahr sich entwickelnden Baumblättern bilden sich innerhalb der Zellen aus dem Protoplasma Chlorophyllkörner, die anfänglich farblos sind, später durch die Entstehung von Etiolin oder Xanthophyll gelb werden. Das Material für die Bildung dieses gelben Farbstoffs liefern die Kohlenhydrate, vorzugsweise die als Reservestoff vorhandene oder bei der Keimung aus fettem Oel gebildete Stärke. Ein Theil derselben wird unter Mitwirkung von sehr wenig Eisen durch Oxydation in Etiolin, den gelben Farbstoff der im Finstern erwachsenen Keimlinge und der jungen in den Knospen befindlichen Blätter, umgewandelt — ein Vorgang, der bei hinreichender Wärme nicht nur im Lichte, sondern auch in tiefer Finsterniss stattfinden kann. Aus dem Etiolin (oder Xanthophyll), geht durch weitere chemische Veränderung das Chlorophyll, die grüne Substanz der Chlorophyllkörner, hervor.

---

[1]) Auf den nachtheiligen Einfluss, welchen alkalisch reagirende Dämpfe aus Cellulose-Fabriken auf Obstbäume haben können, habe ich bei der Naturforscher-Versammlung in Hamburg (1876) aufmerksam gemacht (vergl. Tagebl. derselben S. 168). Um das Natron aus der benutzten Lauge wieder zu gewinnen, wird dieselbe zur Trockne abgedampft und der Rückstand geglüht (S. 162). Bei dieser Manipulation können von den aufsteigenden Dämpfen Sodatheilchen in solcher Menge mit fortgerissen werden, dass die Luft stark alkalisch reagirt und beim Abkühlen Natriumcarbonat als weisses Pulver absetzt. Werden diese Dämpfe nicht durch entsprechend hohe Kamine in die höheren Luftschichten geleitet, sondern unmittelbar aus dem Fabriklokale der Atmosphäre zugeführt, so wirken sie — wie die Erfahrung lehrt — bei wiederholter Einwirkung auf die benachbarten Obstbäume, besonders auf Apfelbäume, schädlich, die Blätter werden röthlichbraun bis schwarz und sterben in kurzer Zeit ganz ab.

[2]) Wiesner, Entstehung des Chlorophylls in den Pflanzen. Wien, 1877.

Zur Bildung des Chlorophylls oder zum Ergrünen der Pflanzen ist nicht nur ein gewisser Wärmegrad, sondern auch Licht nothwendig, doch erfolgt das Ergrünen, wie schon oben erwähnt, bei geringerer Lichtintensität als die Assimilation. Grossen Einfluss auf die Schnelligkeit des Ergrünens etiolirter Pflanzen hat die Temperatur.[1]) Die noch von den Knospendecken eingehüllten Blätter der Laubbäume sind durch Etiolin blassgrün oder gelblich weiss gefärbt. Nach ihrer Entfaltung ergrünen sie am Lichte bald, und zwar um so schneller, je höher die Lufttemperatur ist. Für die jungen Coniferen-Nadeln ist charakteristisch, dass sie nach der Entfaltung der Knospen eine intensiv gelbe Farbe haben, die sich äusserst langsam, erst nach Verlauf mehrerer Wochen in ein deutliches Grün umwandelt. Sind die Blätter vollkommen entwickelt und grün gefärbt, so werden in den chlorophyllbildenden Zellen derselben unter Einfluss des Lichtes aus Kohlensäure und Wasser neue organische Stoffe (Hypochlorin, Stärke) unter Abgabe von Sauerstoffgas gebildet. Ein Theil der Stärke wird unter Einwirkung des Lichtes wieder zur Erzeugung von Chlorophyllkörnern benutzt.

Die Bildung der Chlorophyllkörner findet nach den von K. Mikosch angestellten Untersuchungen[2]) innerhalb der Zellen in der Weise statt, dass die vorhandenen kleinen Stärkekörnchen von farblosem oder schon gelb gefärbtem Protoplasma umhüllt werden und durch Theilung der zusammengesetzten Stärkekörner in einzelne, dicht beisammenliegende gelb gefärbte Körner (Etiolinkörner) zerfallen. Bei weiterer Entwickelung werden die innerhalb der Plasmahülle liegenden Stärkekörnchen immer kleiner, lösen sich allmählich auf und verschwinden endlich gänzlich. Je intensiver das Licht ist, desto rascher wird bei gleichzeitigem intensiverem Ergrünen der Blätter die Stärke innerhalb des grünen Protoplasmas verbraucht. Keimlinge, die man beständig im Finstern lässt, behalten nur so lange ihre intensiv gelbe Farbe, als noch Reservestoffe (Stärke) vorhanden sind. Sobald letztere aufgebraucht sind, verfärben sich die gelben Keimpflanzen, sie werden immer blässer und gehen allmählich zu Grunde. Keimlinge, die zu lange im Dunkeln verweilten, ergrünen auch im Lichte nicht mehr.

Bei der Entfaltung der Knospen sind in den Blättern die Stärkekörnchen mit gelbem Plasma überzogen, d. h. sie enthalten Etiolinkörner, die am Lichte bei gleichzeitigem allmählichem Auflösen und Verschwinden der Stärkekörner bald ergrünen und in Chlorophyllkörner übergehen.

---

[1]) In den Sommermonaten Juli und August ergrünen etiolirte Keimlinge (bei einer Temperatur von 20—30 ° C.) schon in 2 bis 3 Stunden deutlich, wenn sie dem hellen Tageslichte ausgesetzt werden, in 8 bis höchstens 10 Stunden sind sie vollständig sattgrün.

[2]) Sitzungsberichte d. k. k. Akad. d. Wiss., 78. Bd. (1878). I. Abthlg.

Beim Mangel der Stärkekörner im Gewebe entstehen die Chlorophyllkörner auf die schon von Sachs beobachtete Weise durch Zerfall des hyalinen plasmatischen Wandbeleges in einzelne grüne, eventuell gelb gefärbte Körner.

Erst wenn das Chlorophyllkorn vollkommen ausgebildet ist, wird es functionsfähig und ist im Stande, in den Zellen der Blätter unter Mitwirkung des Lichtes durch Assimilation (aus Kohlensäure und Wasser und unter Abgabe von Sauerstoffgas) wieder neue Stärkeeinschlüsse zu bilden, wovon ein Theil zur abermaligen Erzeugung von Chlorophyll benutzt wird. Diese fortwährende Neubildung des grünen Farbstoffs in den Blättern ist nothwendig, weil unter dem Einflusse des Lichtes, besonders des direkten Sonnenlichtes, gleichzeitig immer eine theilweise Zerstörung desselben stattfindet.

Nicht unerwähnt wollen wir lassen, dass Sachsse das Blattgrün als ein Produkt betrachtet, welches durch Assimilation direkt aus Kohlensäure und Wasser entsteht, und aus welchem erst durch weitere Reduktion die im Chlorophyllkorn auftretende Stärke hervorgeht. Nach dieser Auffassung wäre das Chlorophyll die Muttersubstanz der Stärke. Unter anderen Verhältnissen (beim Keimen der Samen) sollen aus Stärke durch Oxydation wieder Blattgrün oder diesem verwandte Farbstoffe entstehen können.[1])

Betheiligung des Lichtes an der Chlorophyllbildung.

Im Finstern gezogene Pflanzen sind bekanntlich nicht grün, sondern hellgelb gefärbt; es unterbleibt unter solchen Umständen die Bildung des grünen Farbstoffes in der Regel gänzlich; gleichzeitig entwickeln sich im Dunkeln nur unvollkommene sehr kleine Blätter mit ungewöhnlich langen Internodien und Blattstielen, die ganze Pflanze zeigt ein unnatürliches Längenwachsthum, besitzt ein wasserreiches, weiches Gewebe und ist nicht im Stande, neue organische Stoffe zu produciren und an Gewicht zuzunehmen. Solche abnorme vergeilte „vergilbte oder etiolirte“ Pflanzen nehmen in kurzer Zeit eine schöne grüne Farbe an und entwickeln sich normal, wenn sie (nicht zu spät) der Einwirkung des Tageslichtes ausgesetzt werden.[2])

---

[1]) Sachsse, Chemie und Physiologie der Farbstoffe a. a. O.

[2]) Von der Einwirkung des Lichtes auf Farbe und Gestalt (äusseren Habitus) der Pflanzen kann man sich leicht überzeugen, wenn man in Blumentöpfen, die mit derselben Erde gefüllt sind, irgend eine schnell wachsende Pflanze, z. B. Erbsen bei völligem Lichtabschluss, dann bei geringer Lichtintensität (in dem vom Fenster abgelegenen Theile eines Zimmers) und im vollen Lichte unter normalen Verhältnissen erzieht. Die Unentbehrlichkeit des Lichtes für die Chlorophyllbildung kann man auch recht deutlich an jungen, im geschlossenen Walde unterdrückten Pflanzen, dann an erschiedenen Gemüsen, an Weisskraut, Wirsing, Endivien wahrnehmen. Bei diesen Pflanzen sind alle inneren, dem Lichte

Ein gewisses Minimum von Licht ist demnach zum Ergrünen der Pflanzen, d. h. zur Entstehung und Erhaltung des Blattgrüns nothwendig. Im Halbdunkel ergrünen Keimlinge noch vollständig, können sich aber wegen beeinträchtigter und ungenügender Assimilation nicht am Leben erhalten. Sie gehen fast eben so schnell zu Grunde, als ganz im Finstern. Nach Aufzehrung der Reservestoffe bedarf der Keimling stärkere Lichtintensitäten, um die kohlenstoffreichen Stoffe zu produciren, die er zum Wachsthum nothwendig hat. Schön ergrünte Keimlinge lassen sich schon erhalten, wenn man die Pflanzen in grösserer Entfernung vom Fenster unter Glasglocken wachsen lässt, die mit grauem Papier bekleidet sind. Das diffuse Tageslicht ist zum Ergrünen geeigneter als direktes Sonnenlicht, doch ist die zur Chlorophyllbildung erforderliche Lichtstärke nach Pflanzenart verschieden. Während z. B. Cerealien, Hülsenfrüchte, Wiesengras volles Tageslicht bedürfen, genügt bei Schattenpflanzen das spärliche Licht des Waldesdunkel, bei Moosen selbst das schwache Licht in Felsklüften. Es gibt sogar Pflanzen, die bei so geringer Helligkeit ergrünen, dass die Lichtstärke zum Lesen grosser Schrift nicht ausreichend ist. Die meisten Keimlinge ergrünen auch im Gaslicht — einem Lichte, in dem keine oder nur höchst schwache, nicht erweisbare Assimilation stattfindet.[1]) Noch leichter erfolgt das Ergrünen im elektrischen oder im Magnesiumlicht.

Dr. Siemens hielt eine Gruppe von Pflanzen ganz im Finstern, eine zweite setzte er nur dem elektrischen Lichte, eine dritte bloss dem Tageslichte und eine vierte abwechselnd dem Tageslichte und dem elektrischen Lichte aus. Die im Dunkeln gehaltenen bekamen eine blassgelbe Farbe und starben; die bloss dem elektrischen Lichte exponirten erlangten eine hellgrüne Farbe und blieben am Leben; die dem Tageslichte ausgesetzten waren von dunkler grüner Farbe und kräftiger; und endlich die, welche abwechselnd dem Tageslichte und elektrischen Lichte ausgesetzt und nur wenige Stunden täglich im Dunkeln waren, zeigten sich entschieden kräftiger und das Grün der Blätter war von dunklem, grünen Glanz. Er schliesst daraus, dass das Tageslicht zweimal so wirksam war als das elektrische Licht, dass aber gleichwohl das elektrische Licht kräftig genug war, Chlorophyll und andere organische Stoffe in den Pflanzen zu bilden.

---

entzogenen Blätter blassgelb, die äusseren dagegen grün. Endiviensalat wird gebunden, um das Innere gelblich und zart zu erhalten (vergl. Einfluss des Lichtes auf die Verholzung der Pflanzen S. 177). Kartoffeln, die im Keller keimen, besitzen keine grüne, sondern gelbe Farbe.

[1]) Wiesner hat bei einer Gasflamme, deren Lichtstärke $6^1/_2$ Wallrathkerzen betrug, das Ergrünen verschiedener Keimpflanzen bei einer Temperatur von 14.5 bis 19.5° C. innerhalb 1 bis 9 Stunden beobachtet.

In einer zweiten Reihe von Experimenten wurde eine Gruppe von Pflanzen dem Tageslicht allein, eine zweite dem elektrischen Lichte 12 Stunden lang während der Nacht exponirt und am Tage im Dunkeln gehalten; eine dritte Reihe 12 Stunden dem Tageslicht und 12 Stunden dem elektrischen Licht, also continuirlicher Beleuchtung ausgesetzt. Die Pflanzen im Tageslicht zeigten das gesunde, gewöhnliche Aussehen; die abwechselnd im elektrischen Licht und im Finstern gehaltenen waren meistentheils von hellerer Farbe, und die im Tageslicht und Nachts im elektrischen Lichte gehaltenen übertrafen die anderen im Allgemeinen durch tiefere grüne Färbung und durch kräftigeres Aussehen.

Beachtenswerth ist die höchst interessante Thatsache, dass die Keimpflanzen der Coniferen auch bei vollkommenem Ausschluss von Licht in völlig lichtlosen Räumen ergrünen. Sachs machte zuerst die Beobachtung, dass Keimlinge von Fichten, Föhren, Thujen auch bei völligem Lichtmangel im tiefsten Dunkel oder mit einer Erdschicht bedeckt, den grünen Farbstoff erzeugen, sobald die nöthige Temperatur (14—16 ° C.) vorhanden ist. Die Lärche (Larix europaea) ist die einzige Conifere, deren Keimlinge im Finstern auch bei Gegenwart der erforderlichen Wärme nicht grün werden. (J. Böhm).

Auch bei Farnkrautwedeln hat man Chlorophyllbildung im Dunkeln beobachtet.

Die Ursache der Chlorophyllbildung bei Lichtabschluss ist noch nicht bekannt. Es lässt sich diese Erscheinung nur durch die Annahme erklären, dass sich bei der Keimung der Coniferensamen eine Substanz bildet, welche in den gelben Etiolinkörnern dieselbe chemische Wirkung hervorbringt, die in anderen Fällen durch das Licht vollzogen wird. Unterbleibt die Entstehung dieser fraglichen Substanz während des Keimungsprocesses, so müssen die Keimlinge Licht zum Ergrünen erhalten. In der That machte Wiesner die interessante Beobachtung, dass bei jeder reichen Aussaat von Coniferensamen auch bei günstigen Keimungsbedingungen ein gewisser Procentsatz etiolirter (gelber) Keimlinge vorkommt, die erst im schwachen diffusen Tageslichte ergrünen.[1]) C. Krauss betrachtet Formaldehyd als die Substanz, welche in etiolirten Pflanzen auch bei Lichtabschluss Chlorophyllbildung hervorbringt. (S. 555.)

---

[1]) Sachs glaubt, dass dieses normale Verhalten der Coniferenkeimlinge von deren Gehalte an Terpentinöl abhängig sei. Der dadurch ozonisirte Sauerstoff bewirke, wie das Ozon überhaupt, die Oxydation des farblosen Leukophylls. J. Böhm dagegen behauptet auf Grund zahlreicher Versuche, dass das Ergrünen der im Dunkel gezogenen Coniferenkeimlinge eine Wirkung der Wärme ist. Wenn man die Coniferenkeimlinge im Dunkeln bei möglichst niederer Temperatur (5--6 ° R.) aufzieht, so entwickeln sie sich chlorophyllos und vergilben. (Sitzgsb. der k. Akad. d. Wiss. 1863, Bd. 47, S. 349, dann Bd. 51.)

Aus den mitgetheilten und aus verschiedenen anderen Beobachtungen und Versuchen ergeben sich bezüglich der Chlorophyllbildung folgende Thatsachen:

a. Mit Ausnahme der Coniferen-Keimlinge und Farnkrautwedel kann sich Blattgrün bei Abschluss des Lichtes nicht bilden.

b. Das Ergrünen der gelben Etiolinkörner und Pflanzen findet schon bei Lichtstärken statt, die zur Assimilation, d. h. zur Bildung neuer organischer Stoffe — unter Kohlensäure-Zersetzung und Sauerstoff-Ausscheidung — nicht ausreichend sind. Auch im künstlichen Licht, im Gaslicht, noch leichter im elektrischen Licht können Pflanzen ergrünen.

c. Die verschiedenen Pflanzen haben zur Bildung ihres grünen Farbstoffes einen verschiedenen Grad von Licht und Wärme nöthig. Intensives direktes Sonnenlicht wirkt theilweise zerstörend auf Chlorophyll ein (S. 531).

Nicht alle Strahlen des Sonnenlichtes (Sonnenspectrums) sind bei der Chlorophyllbildung betheiligt und von gleicher Wirkung. Es lässt sich der experimentelle Nachweis liefern, dass die hellleuchtenden Strahlen, die gelben und beiderseits benachbarten, die Bildung des grünen Pflanzenfarbstoffs am meisten begünstigen, und dass die chlorophyllerzeugende Kraft der Lichtstrahlen nach beiden Enden des Spectrums hin continuirlich abnimmt. Das Ergrünen geht deshalb am schnellsten im gelben Lichte vor sich, dann folgt das grüne, sodann das rothe und zuletzt erst das blaue und violete.[1])

Bildung von Hypochlorin im Lichte.

Ebenso wie Chlorophyll kann Hypochlorin (S. 518) in den Keimpflanzen der Angiospermen nur unter Einwirkung des Lichtes gebildet werden. Pringsheim hat eine Reihe ausgedehnter Untersuchungen an Finsterkeimlingen phanerogamer Gewächse angestellt und gefunden, dass die Keimpflanze nicht im Stande ist, ohne Licht Hypochlorin aus ihren Reservestoffen zu bilden.

---

[1]) Man kann diese Versuche in der Weise anstellen, dass man auf etiolirte, im Dunkeln gezogene Keimpflanzen Licht einwirken lässt, das durch Schirme mit farbigen Gläsern oder durch verschieden gefärbte (rothe, gelbe, blaue, grüne, weisse) Flüssigkeiten gegangen ist, die in doppelwandigen Glasflaschen sich befinden. Als solche farbige Flüssigkeiten können dienen: eine gesättigte Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff (roth), Lösungen von Kaliumbichromat (rothgelb) oder von Kaliumbichromat (gelb), von schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak (blau), von Chlorkupfer (grün), Wasser mit frisch gefälltem oxalsaurem Kalk (weiss). Näheres über die Untersuchungsmethode findet sich bei Wiesner, die Entstehung des Chlorophylls a. a. O. S. 52, oder in Sachs, Physiologie der Pflanzen.

In etiolingelben, im Finstern gezogenen Keimlingen kann mit Salzsäure niemals Hypochlorin nachgewiesen werden. Dieser Körper entsteht in ihnen erst unter dem Einflusse des Lichtes nach längerer Dauer der Lichtwirkung und ist später bemerkbar, als der Chlorophyllfarbstoff. Die auffallende Analogie, welche Chlorophyll und Hypochlorin in ihrem Verhalten zum Lichte zeigen, tritt noch deutlicher durch die Thatsache hervor, dass unter den Phanerogamen die Gymnospermen (Coniferen) die einzigen sind, in deren Keimlingen das Hypochlorin im Finstern gebildet wird. An Finsterkeimlingen von Pin. picea, montana, maritima und Larix hat dies Pringsheim mit Sicherheit nachgewiesen und zugleich constatirt, dass das Ergrünen dieser Keimlinge im Finstern der Bildung von Hypochorin voraneilt.

Betheiligung der Wärme an der Chloropyllbildung.

Sämmtliche chlorophyllhaltige Pflanzen bedürfen zu ihrem Ergrünen einer hinreichend hohen Temperatur, deren Maximum von der Natur der Pflanze abhängt. Sowohl Licht ohne hinreichende Temperatur, als auch diese ohne Licht ist nicht im Stande, den grünen Farbstoff auszubilden. Nur Gymnospermen (Coniferen) können auch in tiefer Finsterniss in ihren Cotyledonen grünen Farbstoff erzeugen, bedürfen aber dazu gleich allen anderen grünen Gewächsen einer hinreichend hohen Temperatur.

In jedem beginnenden Frühjahr lässt sich beobachten, dass Wiesen, Felder und Wälder auch bei vollem Tageslichte erst beim Eintritt warmen Wetters ergrünen, und dass namentlich warmer Regen darauf grossen Einfluss hat.

Ebenso kann man in kalten Vorsommern an zarten Gewächsen, die zur Keimung und zum Wachsthum höhere Temperaturen bedürfen, wie am Mais, am Kürbis, an Bohnen etc. die Beobachtung machen, dass bei rauher Witterung (andauernd niederen Wärmegraden) frisch entwickelte neue Triebe, junge Blätter auch bei vollem Tageslicht so lange gelblich gefärbt und klein bleiben, bis warmes Wetter eintritt.

Diese Erscheinungen deuten schon darauf hin, dass die Wärmestrahlen eine Chlorophyll erzeugende Kraft besitzen, und dass das Chlorophyll nur innerhalb gewisser Temperaturgrenzen zur Entstehung gelangt. Die Pflanzen bleiben auch bei ausreichender Beleuchtung gelb, wenn die erforderliche Temperatur fehlt. Es ist durch Versuche nachgewiesen, dass bei Temperaturen unter 16—18 ° C. das Ergrünen langsam vor sich geht, und dass steigende Temperatur bis zu einer gewissen Grenze die Chlorophyllbildung beschleunigt.

Als Temperatur-Minimum der Chlorophyllbildung fanden Sachs

und Wiesner durch Versuche mit etiolirten, in völliger Dunkelheit aufgewachsenen gelben Keimlingen nachstehender Pflanzen folgende Temperaturgrade:

Für	Maiskeimlinge . . .	9—10 ° C.,
„	Feuerbohnen	8—10 ° C.,
„	Rapskeimlinge . . .	5—6 ° C.,
„	Haferkeimlinge . . .	5—6 ° C.,
„	Rettigkeimlinge . . .	5—6 ° C.,
„	Gerstenkeimlinge . .	4—5 ° C.,
„	Erbsenkeimlinge . .	4—5 ° C.

Das Ergrünen der Coniferenkeimlinge findet nach Böhm's Beobachtungen noch nicht bei 6—9 ° C. statt, das Temperatur-Minimum derselben scheint bei 10 ° zu liegen. Sinkt die Temperatur unter das für jede Pflanze bestimmte Minimum, so tritt keine Chlorophyllbildung ein; steigt dagegen die Temperatur über diesen „unteren Nullpunkt", so nimmt die Geschwindigkeit des Ergrünens bis zu einem bekannten Maximum zu und sinkt von da ab beständig, bis endlich die Chlorophyllbildung bei einer bestimmten oberen Temperaturgrenze wieder erlischt.

Am schnellsten ergrünen alle Keimlinge bei Temperaturen zwischen 20—35 ° C. Als obere Temperaturgrenze, bei welcher die Chlorophyllbildung wieder aufhört, fand Wiesner 40 ° C. und darüber.

Sonstige Bedingungen zur Production von Chlorophyll. Ausser Wärme und Licht bedarf die Pflanze zur Chlorophyllbildung eine sauerstoffhaltige Atmosphäre. Wenn man vergeilte im Dunkeln entwickelte Triebe in einem luftverdünnten Raum oder in einer Atmosphäre von Stickstoff, Wasserstoff oder Kohlensäure dem Lichte aussetzt, so bleiben sie gelb (Boehm). Welche Rolle der Sauerstoff beim Ergrünen spielt, ist noch nicht entschieden.

Ausserdem gehört zur reichlichen Erzeugung von Chlorophyll eine kräftige Ernährung der Pflanzen, namentlich hinreichende Feuchtigkeit, dann genügende Stickstoffnahrung (Ammoniak- oder salpetersaure Salze) und etwas Eisen; von Mineralstoffen noch eine gewisse Menge von Kalisalzen und Phosphaten.

Tritt im Herbst oder Frühjahr nach erfolgter Aussaat anhaltend trockenes Wetter ein, so bekommen die jungen Keimpflanzen ein blasses, gelbliches Aussehen, ebenso färben sich die Blätter der Pflanzen mehr oder weniger gelb, wenn während der Vegetationsperiode trockenes Wetter längere Zeit herrschend wird.

Betreffs der günstigen Wirkung von Stickstoffnahrung sei nur auf die bekannte Erfahrung hingewiesen, wie schnell junge Pflanzen (Wiesen-

gras, Getreidesaat, Klee etc.) nach dem Düngen mit stickstoff- oder ammoniakreichen Stoffen (Guano, Jauche) sich dunkelgrün färben. Bei ungenügendem Ammoniak- oder Salpetersäuregehalt des Bodens erhält man schwache, kränkliche, gelblichgrün gefärbte Pflanzen. Verdünnte Jauche gehört deshalb zu den vorzüglichsten Düngemitteln nicht nur für Wiesen, Klee und Saaten, sondern auch für Laubholz- und Nadelholzpflanzen. Nur wo die Pflanzen reichlich Stickstoffnahrung aufnehmen können und hinreichendes Licht empfangen, produciren sie viel Chlorophyll.

Auf einem Boden, der ungleichmässig gedüngt ist, kann man neben einander grosse Schwankungen in der Tiefe der grünen Farbe der Gewächse wahrnehmen.

Diese günstige Wirkung stickstoffhaltiger Düngemittel auf die Chlorophyllbildung erklärt sich dadurch, dass der grüne Pflanzenfarbstoff stickstoffhaltig ist und die Grundsubstanz der Chlorophyllkörner aus stickstoffreichem Protoplasma besteht. Zur Bildung beider Stoffe sind Ammoniak- oder salpetersaure Salze nothwendig.

Ueber die Betheiligung des Eisens an der Chlorophyllbildung wurde schon S. 524 gelegentlich der elementaren Zusammensetzung des Chlorophylls Näheres besprochen und hervorgehoben, dass die Blätter bei Ausschluss von Eisen nicht grün, sondern bleichsüchtig werden. Der Bedarf an Eisen zur Chlorophyllbildung ist aber so gering, dass die Pflanzen in jedem Boden genügende Mengen vorfinden. Von den übrigen Mineralstoffen sind jedenfalls Kalisalze, Phosphate und Sulfate an der Chlorophyllbildung betheiligt. Die beiden letzteren sind zur Erzeugung des Protoplasmas, die Kalisalze hauptsächlich zur Stärkebildung nothwendig.

Erst im zweiten Theile dieses Werkes, der die Ernährungsgesetze und Lebensbedingungen der Pflanzen enthalten wird, kann auf die Nährstoffe der Pflanzen und auf ihre physiologische Bedeutung näher eingegangen werden.

f. Bedeutung des Chlorophylls für das Pflanzenleben.

Durch eingehende und vielseitige Beobachtungen ist festgestellt, dass ohne Mitwirkung von Chlorophyll die Assimilation, d. h. Neubildung organischer Stoffe im Pflanzenkörper nicht möglich ist, und dass einzig und allein nur in den chlorophyllführenden Zellen, also vorzugsweise in den Blättern, mit Hilfe der lebendigen Kraft der Sonnenstrahlen (Wärme und Licht) aus der sauerstoffreichen Kohlensäure und dem Wasser unter Mitwirkung der übrigen unorganischen Nährstoffe die sauerstoffärmeren Kohlenstoffverbindungen, welche den Pflanzenleib aufbauen, erzeugt werden können.

Da nun das Wachsthum aller grünen Pflanzen auf steter Neubildung organischer Substanzen beruht, so steht das Blattgrün im engsten Zusammenhange mit dem Leben und Wachsthum derselben. Mit Recht beurtheilt man deshalb den Gesundheitszustand der Culturgewächse nach der mehr oder minder intensiven grünen Färbung ihrer Blätter. Ein bleiches oder gar gelbes Aussehen derselben deutet auf ein Kränkeln der Pflanzen.

Die Assimilation oder Umwandlung der Kohlensäure und des Wassers in organische Pflanzenbestandtheile ist demnach eine Function des Chlorophylls und beruht auf einem in den Blättern bewirkten Desoxydations- oder Reduktionsprocess, der die Ausscheidung einer bestimmten Menge von Sauerstoffgas zur Folge hat. Mit der Bildung neuer organischer Stoffe ist deshalb stets gleichzeitig Sauerstoffabgabe der Blätter verbunden. Nur so lange diese Sauerstoffgas ausathmen, findet Assimilation statt.

Die Chlorophyllzelle ist aber nur unter Mitwirkung einer bestimmten Lichtintensität im Stande, die Reduktion und Zerlegung der aus der Atmosphäre aufgenommenen Kohlensäure und des aus dem Boden stammenden Wassers vorzunehmen.[1]) Bei Mangel an Licht, also Nachts, oder bei ungenügender Beleuchtung in halbdunklen Räumen, oder bei zu starker Beschattung und Beschirmung der Pflanzen können in den chlorophyllhaltigen Zellen keine neuen organischen Substanzen gebildet und kein Sauerstoff von den Blättern ausgehaucht werden. Eine Gewichtszunahme oder ein eigentliches Wachsen der Pflanzen ist unter diesen Umständen unmöglich.

Aus diesen Betrachtungen ergibt sich, dass die Chlorophyllzellen unter Mitwirkung des Sonnenlichtes das Hauptmaterial zum Aufbau der Organismenwelt liefern, und dass sie als die Ernährerinnen sämmtlicher Menschen, Thiere und Pflanzen, also der gesammten organischen Schöpfung angesehen werden können.[2])

Alle chlorophyllosen Pflanzen und Pflanzentheile, wie die Pilze, gewisse Schmarotzergewächse, dann die jungen, noch nicht grün gewordenen Keimpflanzen, die jungen Triebe der Bäume im Frühjahr, dann die Zweige, die Blüthen, Samen und Früchte, die Holzstämme etc. sind unfähig, organische Substanz aus Kohlensäure mit Wasser zu produciren, sie müssen die zu ihrem Wachsthum erforderlichen Stoffe durch chemische Metamorphose direkt oder indirekt aus jenen organischen Verbindungen erzeugen, welche sie aus den Blättern zugeführt erhalten. Die Pilze und

[1]) Für die Assimilation oder Produktion organischer Substanzen ist intensiveres Licht nothwendig als für die Chlorophyllbildung.

[2]) Denken wir uns die Erde ohne Sonnenlicht, oder ohne chlorophyllführende Pflanzenzellen, so wäre sie ein trauriger lebloser Weltkörper; weder Menschen noch Thiere könnten dann existiren.

chlorophyllosen Schmarotzergewächse ernähren sich von organischen Stoffen, die sie aus jenen Theilen des Pflanzen- oder Thierkörpers aufnehmen, auf welchen sie sich angesiedelt haben; die nicht grünen Pflanzentheile (Wurzeln, Knollen, Früchte, Samen etc.) eignen sich ihr Baumaterial aus jenen organischen Stoffen an, welche in den Blättern während des Tages neu gebildet werden und die sie zugeführt erhalten.

Zu den ersten organischen Produkten, welche sich innerhalb der chlorophyllhaltigen Zellen am Tageslichte bei hinreichender Wärme aus Kohlensäure und Wasser unter Ausscheidung von Sauerstoffgas bilden, gehört, wie die mikroskopische Beobachtung lehrt, in den meisten Fällen das in den Chlorophyllkörnern eingeschlossene Stärkemehl oder Amylum, in selteneren Fällen Glycose oder Fett (S. 210).[1])

Pringsheim hält das von ihm in den Chlorophyllkörnern enthaltene Hypochlorin für das erste Assimilationsprodukt, aus welchem erst durch Oxydation Stärkemehl gebildet werden soll (S. 519).

Diese ersten Assimilationsprodukte der Blätter, welche sowohl am Tage wie bei der Nacht in die übrigen Pflanzentheile wandern, liefern das Rohmaterial, aus welchem dann durch allmähliche chemische Metamorphose oder durch „Stoffwechsel" die anderen organischen Stoffe hervorgehen, welche zur Ausbildung der Zellen oder zum Wachsthum und zur Vermehrung der verschiedenen Pflanzenorgane nothwendig sind. Diese chemische Umänderung oder Metamorphose in andere Kohlenstoffverbindungen, z. B. die Verwandlung von Stärke in Zucker, Gummi, Fett oder in Pflanzensäuren, die Ueberführung von Zucker in Cellulose (Zellstoff), von Fett in Stärkemehl, die Bildung von Eiweissstoffen aus Kohlenhydraten und unorganischen Stickstoffverbindungen (Ammoniak- oder salpetersauren Salzen) etc. kann bei hinreichender Wärme in jeder beliebigen protoplasmahaltigen lebenden Zelle, also auch in chlorophyllosen Pflanzentheilen, sowohl am Tage, wie Nachts (ohne Licht) stattfinden. Dadurch erklärt sich, warum die auf einer Zellenvermehrung beruhende Vergrösserung oder das Wachsthum der Pflanzen nicht auf den Tag beschränkt ist, sondern auch Nachts erfolgen kann.

[1]) Die Chlorophyllkörner verlieren ihre Stärkeeinschlüsse, sobald die Assimilationsthätigkeit der Blätter aufgehoben oder auf ein minimales Maass reducirt ist. Stellt man daher Pflanzen hinreichende Zeit an einen dunkeln Ort, so werden die Blätter derselben entstärkt, d. h. sie verlieren ihre Stärkeeinschlüsse. Bringt man die Pflanzen dann an das Licht, so bilden sich durch Assimilation auf's Neue wieder Stärkekörnchen. Dieses Verhalten ist geeignet, zu constatiren, ob die Blätter einer Pflanze noch Assimilationsfähigkeit besitzen und im Stande sind, neue organische Stoffe zu produciren. Man braucht nur die Blätter der betreffenden Pflanze im Dunkeln zu entstärken und nach erfolgter Lichteinwirkung mikrochemisch zu prüfen, ob sich wieder Stärke gebildet hat.

An diesen Umsetzungen betheiligt sich der durch die Athmung der Pflanzen aus der Atmosphäre aufgenommene Sauerstoff und das Protoplasma des Zellinhaltes. In allen jenen Zellen, die ihr Protoplasma verloren haben, findet keine chemische Umsetzung mehr statt.

Während bei der Assimilation oder Bildung neuer Pflanzenstoffe in den Blättern in Folge stattfindender Reduktionsprocesse Sauerstoffgas abgeschieden wird, findet bei den chemischen Umsetzungen in den chlorophyllfreien protoplasmahaltigen Zellen im Gegentheil immer Sauerstoffverbrauch und Kohlensäureabgabe statt (Athmung der Pflanzen). Deshalb athmen alle chlorophyllfreien Pflanzentheile, die Blüthen, die reifenden Früchte, die Wurzeln sowohl am Tage wie Nachts Kohlensäure aus und nehmen Sauerstoff auf; die grünen Blätter dagegen entziehen am Tage der Luft Kohlensäure und geben Sauerstoff ab, Nachts verhalten sie sich wie die chlorophyllfreien Pflanzentheile.

Obgleich wir nach dem Vorstehenden im Stande sind, das chemische Laboratorium in den Pflanzen zu bezeichnen, in dem der Uebergang der aufgenommenen unorganischen Nährstoffe in organische Substanz oder die Neubildung organischer Stoffe von Statten geht, auch die Bedingungen kennen, die erfüllt werden müssen, damit diese chemische Arbeit sich vollziehen kann, wissen wir doch noch nichts Näheres über die Rolle, welche dabei das Chlorophyll spielt. Es wurden zwar schon verschiedene Hypothesen darüber aufgestellt, aber trotzdem ist die Wirkung desselben noch keineswegs festgestellt.

Wir wollen im Folgenden nur die wichtigsten Theorien über die Funktionen des Chlorophylls kurz erwähnen.

a. Baeyer[1]) nimmt an, dass das Blattgrün ebenso wie das Haemoglobin (die rothe Farbe) der Blutkörperchen Kohlenoxyd (CO) binden könne. Wenn nun Sonnenlicht auf Chlorophyll trifft, welches Kohlensäure (CO_2) aus der umgebenden Luft aufgenommen hat, so kann letztere nach dieser Hypothese dieselbe Dissociation wie in hoher Temperatur erleiden, sie gibt die Hälfte ihres Sauerstoffs ab und Kohlenoxyd (CO) bleibt mit dem Chlorophyll verbunden. Durch Aufnahme von Wasserstoff (H) aus zersetztem Wasser geht dann CO in das Aldehyd der Ameisensäure über:

$$CO + H_2 = CH_2O.$$

Dieses Formaldehyd, CH_2O, kann sich nach dieser Theorie unter dem Einfluss des Protoplasmas polymerisiren und in Zucker oder dessen Anhydrid, in Stärkemehl umwandeln. Durch Condensation von 6 Mol. CH_2O entsteht $C_6H_{12}O_6$ Traubenzucker oder bei gleichzeitiger Abgabe von 1 Mol. Wasser

$$6\,CH_2O - H_2O = C_6H_{10}O_5, \text{ Stärkemehl.}$$

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., Bd. III. (1870), S. 63.

b. Erlenmeyer[1]) hält es für wahrscheinlich, dass unter dem Einfluss des Chlorophylls und der Sonnenstrahlen die Kohlensäure und das Wasser in Ameisensäure und Wasserstoffsuperoxyd gespalten werde:

$$\underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + 2\,\underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Ameisensäure}}{CH_2O_2} + \underset{\text{Wasserstoffsuperoxyd}}{H_2O_2}$$

Letzteres zerfalle wieder wegen seiner leichten Zersetzbarkeit in Wasser (H_2O) und freien Sauerstoff, der von den Blättern abgegeben wird.

c. Nach einer jüngst von C. Krauss aufgestellten Hypothese[2]) bildet sich gelbes Xanthophyll im Protoplasma auch ohne Licht aus bereits vorhandenen organischen Stoffen (wahrscheinlich Stärkemehl). Wird die Pflanze dann an das Licht gebracht, so erlangt das assimilirende Protoplasma unter dem Einfluss gewisser Lichtstrahlen von bestimmter Wellenlänge die Fähigkeit, Kohlensäure aus der umgebenden Atmosphäre aufzunehmen, dieselbe zu zersetzen und bei Gegenwart von Wasser unter Ausscheidung von Sauerstoff Formaldehyd, CH_2O, als erstes Assimilationsprodukt zu bilden. Dieses tritt dann in Verbindung mit den Bestandtheilen des Xanthophylls und verwandelt dasselbe in Chlorophyll.[3]) Durch Einfluss des Sonnenlichtes erleidet der Chlorophyllfarbstoff sehr leicht eine Spaltung, wobei Formaldehyd (CH_2O) wieder frei wird und austritt. Geschieht dieses innerhalb des assimilirenden alkalischen Protoplasmas, so wird die Gruppe CH_2O unter dem Einflusse von Kaliumsalzen zu einem Kohlenhydrat ($6\,CH_2O$ = Glycose oder $6\,CH_2O - H_2O$ = Stärke) polymerisirt.

Dieser Theorie zufolge würde somit Stärke erst durch Zersetzung des Chlorophylls gebildet, und dieses selbst wäre als das erste sichtbare Assimilationsprodukt anzusehen, an dessen Bildung Kohlensäure und Wasser sich betheiligt.

Nach dieser Hypothese finden im Chlorophyllkorn 3 Processe statt, die im engen Zusammenhange mit einander stehen: Chlorophyllzerstörung, Chlorophyllneubildung und Sauerstoffausscheidung.

d. Sachsse[4]) endlich nimmt an, dass das Chlorophyll durch die lebendige Kraft des Sonnenlichtes aus Kohlensäure und Wasser sich in den Blättern immer neu bilde und als erstes Assimilationsprodukt der Pflanze auftrete. Durch weitere Einwirkung des Lichtes soll nach dieser Hypothese das Chlorophyll wieder zersetzt werden und durch Reduktion allmählich in Stärke oder andere Kohlenhydrate (Zucker) übergehen. Der Ersatz des verschwundenen Chlorophylls geschehe immer wieder durch Assimilation der Kohlensäure und des Wassers.

Bei der Keimung der Samen, beim Ergrünen etiolirter Pflanzen im Lichte

---

[1]) Sitzungsber. d. math.-physik. Klasse d. Münchener Akademie, Bd. VI. (1876), S. 292.

[2]) Wollny, Forschungen auf dem Gebiete der Agricultur-Physik, I. Bd., S. 73.

[3]) Als Stütze seiner Annahme, Formaldehyd mache das Xanthophyll zu Chlorophyll, betrachtet Krauss den Eintritt der Chlorophyllbildung in etiolirten Pflanzen auch bei Lichtabschluss, wenn man auf sie eine leicht zu Formaldehyd oxydirbare Substanz (Methylalkohol) einwirken lässt.

Die früher erwähnte Chlorophyllbildung bei Lichtabschluss in Coniferenkeimlingen (S. 547) erklärt sich Krauss dadurch, dass auch hier Formaldehyd, CH_2O, in dem assimilationsfähigen Protoplasma durch Oxydation geeigneten Materiales entsteht.

[4]) Sachsse, die Chemie und Physiologie der Kohlenhydrate etc., S. 56.

soll nach der Sachsse'schen Vorstellung umgekehrt aus Stärke durch Oxydation wieder Blattgrün entstehen können.

Das Chlorophyll als Regulator der Pflanzenathmung im Lichte.

Durch die Versuche mit künstlich erzeugtem, höchst intensivem Sonnenlichte (S. 532) hat Pringsheim jüngst erkannt, dass der grüne Farbstoff in den Blättern vermöge seiner starken Absorption (Auslöschung) der chemisch wirksamsten (blauen) Strahlen die Athmungsgrösse der Pflanzen im Lichte herabdrückt, und so die Ansammlung kohlenstoffhaltiger Produkte in den Pflanzen und das Bestehen derselben im Lichte ermöglicht. Hätte das Chlorophyll diese Eigenschaft nicht, so würde durch die im intensiven Sonnenlichte sehr gesteigerte Athmung das Hypochlorin und das Protoplasma im Chlorophyllkorn durch Oxydation zerstört und die Pflanze getödtet. Das Chlorophyll schützt aber nach Pringsheim diese Stoffe vor Verbrennung und Zerstörung.

Funktion des Chlorophylls bei der Transspiration der Pflanzen im Lichte.

Es ist eine schon längst festgestellte Thatsache, dass Pflanzen im direkten Sonnenlichte weit mehr Wasser verdunsten, als im Tageslichte oder im Dunkeln. Diese gesteigerte Transspiration mit der Zunahme der Lichtintensität ist keineswegs der erhöhten Lufttemperatur zuzuschreiben, sondern hat ihre Ursache darin, dass jene Strahlen, welche beim Durchgang des Lichtes durch das Chlorophyll von diesem absorbirt werden (und die früher erwähnten Absorptionsstreifen des Chlorophyllspectrums bilden) in Wärme sich umsetzen. Hierdurch erhöht sich die Temperatur der chlorophyllführenden Gewebe, und es wird in Folge dieser inneren Erwärmung die Spannung der in den Intercellularräumen enthaltenen Wasserdämpfe so gesteigert, dass sie den Dunstdruck der äusseren Luft überwinden und durch die im Lichte geöffneten Spaltöffnungen der Blätter nach aussen geschafft werden.

Ueber diesen interessanten Zusammenhang zwischen Lichtwirkung und Transspirationsgrösse wurden wir durch gründliche Untersuchungen des verdienstvollen Pflanzenphysiologen Prof. J. Wiesner in Wien aufgeklärt.

Wenn das Chlorophyll die oben bezeichnete Rolle bei der Wasserverdunstung im Lichte spielt und einen Umsatz der absorbirten Lichtstrahlen in Wärme herbeiführt, so ist klar, dass chlorophyllreiche Blätter unter sonst gleichen Umständen im Lichte stärker transspiriren müssen, als chlorophyllarme oder gar chlorophyllose, was auch von Wiesner experimentell nachgewiesen wurde. [1])

[1]) Wiesner, Untersuchungen über den Einfluss des Lichtes auf die Transspiration der Pflanzen. Separatabdruck aus dem 74. Bde. der k. k. Akad. d. Wiss., Jahrg. 1876.

2. Die Farbstoffe der Herbstblätter.

Mit der allmählichen Abnahme der Wärme und der Lichtstärke im Herbste und der damit in Verbindung stehenden verminderten Lebensthätigkeit nimmt der Laubwald in unserer Zone gegen Ende August oder Anfangs September vor dem Abfall der Blätter die bekannten schönen bunten Farben an, welche der Herbstlandschaft ihren besonderen Reiz verleihen. Die Blätter verlieren ihre grüne Farbe und werden theils gelb, theils roth und braun in verschiedenen Tönen.

Der Zeitpunkt des Eintrittes der Entfärbung, die Art und Intensität der Farbe hängt theils von der Holzart, theils vom Standort und den Witterungsverhältnissen ab. Im Allgemeinen wird die Färbung am schönsten, wenn auf einen feuchten Sommer ein milder, nicht zu trockener, weder zu kalter noch zu warmer Herbst mit sonnenreichen Tagen folgt. Bei frühzeitig eintretender Vegetation im Frühjahr, trockener Witterung im Sommer, baldigem Eintritt von Frühfrösten im Herbst entfärben sich die Blätter früher und werden weniger schön, als unter entgegengesetzten Verhältnissen. Frost macht die Blätter welk und bewirkt Blattabfall vor der Zeit. Bei plötzlich eintretendem Nachtfrost lösen sich die Blätter, mancher Bäume sogar im grünen Zustande von den Aesten (Platanen Rosskastanien, Flieder).

Je trüber der Herbst ist, desto länger bleiben die Blätter grün; sonniges und trockenes Herbstwetter mit kalten Nächten beschleunigt die Laubverfärbung. Stets entfärbt sich die den Sonnenstrahlen ausgesetzte Seite der Blätter früher als die der Sonne abgewandte Seite. In analoger Weise behalten die Blätter an schattig stehenden Bäumen ihre grüne Farbe länger bei, als an solchen, die der direkten Einwirkung der Sonne ausgesetzt sind. Ebenso entfärben sich die Blätter, bei sonst gleichen Standortsverhältnissen auf Sonnenseiten früher als auf Schattenseiten; auf trockenem magerem Kalk oder sandreichem Boden früher, als auf kräftigem, frischem lehm- und humusreichem Boden; auf flachgründigem Boden früher als auf tiefgründigem. In sehr trocknen Jahren gilben Blätter wegen mangelnder Feuchtigkeit oft schon im Sommer.

Endlich beschleunigen auch Insektenstiche oder sonstige Beschädigungen der Blätter, dann abständige und kranke Bäume die Entfärbung. Die ältesten saftärmeren Blätter eines Zweiges vergilben früher als die jüngeren, saftreicheren Organe. Am längsten grün erhalten sich gewöhnlich die den Battnerven zunächt gelegenen Zellen; die erste Farbenveränderung zeigt sich entweder an der Spitze (Larix europ., Ulmus camp., Salix-Arten)

oder am Blattrande (Carpinus betul.), also in den der Transspiration am stärksten unterworfenen Partieen.

An Orten höherer Breiten, in nördlichen Gegenden, tritt durchschnittlich die Laubverfärbung früher ein als in niederen Breiten oder in südlichen Gegenden; im Innern der Kontinente (Kontinentalklima) früher als an Meeresküsten (Seeklima). Im Gebirge schreitet die Entfärbung meist von den Höhen gegen die Thäler zu, während das Ergrünen der Bäume von unten nach oben fortschreitet.

Schöner und mannigfaltiger als bei uns ist die Herbstfärbung der Wälder in den vereinigten Staaten Nordamerika's, was jedenfalls mit den dortigen klimatischen Verhältnissen zusammenhängt.

Die Herbstfärbung ist immer ein Zeichen, dass die Aufgabe und Lebensdauer der Blätter abgeschlossen ist. Mit der Zerstörung des grünen Farbstoffes hört die wichtigste physiologische Thätigkeit derselben, die Assimilation (Kohlensäure-Zersetzung und Sauerstoffabgabe) gänzlich auf, es werden keine neuen organischen Pflanzenbestandtheile mehr producirt und das Wachsthum des Baumes ist sistirt. Die Herbstblätter nehmen selbst am Tage Sauerstoff aus der Luft auf, der durch Oxydation zersetzend auf gewisse organische Stoffe (Chlorophyll etc.) einwirkt und eine Ausathmung von Kohlensäure veranlasst.

Schon viele Naturforscher beschäftigten sich mit der Untersuchung der Farbstoffe der Herbstblätter, es wurden aber bis jetzt wenig übereinstimmende Resultate erzielt.

Der gelbe Farbstoff der Herbstblätter, dann der des absterbenden Getreides und anderer Pflanzen nach der Reife, der gelbe Farbstoff des Strohs etc. wird als Xanthophyll (entfärbtes Chlorophyll) bezeichnet. Er findet sich in den Zellen in Form kleiner gelber Körnchen, ist in Wasser unlöslich, in Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff löslich und lässt sich aus herbstlich gefärbten Blättern oder aus Roggenstroh leicht ausziehen. Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure wird Xanthophyll smaragdgrün; diese Färbung nehmen auch herbstlich gefärbte gelbe Blätter an, wenn man sie in concentrirte Schwefelsäure taucht; später tritt dann Braunfärbung in Folge der Bildung humusartiger Stoffe ein.[1])

[1]) Der alkoholische Auszug welker Blätter ist dunkelbraungelb, mit Salzsäure und etwas Salpetersäure wird er grünlichgelb und trübe. Filtrirt man ab, so ist das Filtrat schön dunkelgrün, der Rückstand lichtgelb. Wird letzterer mit etwas concentrirter Schwefelsäure verrieben, so wird er gleichfalls grün und entwickelt einen eigenthümlichen Laubgeruch (Liebermann). Vergl. auch S 184 die Grünfärbung des Fichtenholzes mit concentrirter Schwefelsäure.

Ueber die Ursache der Zerstörung des grünen Farbstoffs in den Herbstblättern und über die chemisch-physiologischen Vorgänge, welche dabei stattfinden, sind die Ansichten getheilt.

Professor Kraus in Halle erklärt die Entstehung des herbstlichen Blattgelbs in folgender Weise: Wenn im Herbste die Thätigkeit des Protoplasma's erlischt, so wird der in die Zellen diffundirende Sauerstoff nicht mehr zum Stoffwechsel verbraucht, sondern derselbe verzehrt vielmehr durch Oxydation gewisse organische Bestandtheile der Blätter und zersetzt (entfärbt) zumal das Chlorophyll, nach dessen Zerstörung nur das Xanthophyll zurückbleibt.

Wiesner fasst dagegen die Vergilbung der Blätter als eine Erscheinung auf, welche durch die Wirkung der in den Herbstblättern reichlich auftretenden organischen Säuren auf die im verbrauchten oder todten Protoplasma liegenden Chlorophyllkörner hervorgebracht wird, also als eine Erscheinung, welche vom Lichte ganz unabhängig ist und auch im tiefen Schatten eintreten kann.[1])

Nach den mikroskopischen Beobachtungen von J. Sachs wird bei der Entfärbung der Chlorophyllkörner nicht blos die grüne Farbe zerstört, sondern es verschwinden endlich selbst die Chlorophyllkörner; dieselben verlieren ihre Stärkemehl-Einschlüsse, verändern ihre Form, und während der Farbstoff gelb wird, verschwindet auch die protoplasmatische Grundmasse der Chlorophyllkörner, so dass zuletzt in dem Zellsafte nur zahlreiche kleine, fettglänzende Körner übrig bleiben, die intensiv gelb gefärbt sind.[2]) Diese gelben Körnchen sind die Ueberreste des zerstörten Chlorophylls. Ganz ähnliche Veränderungen erleiden die Chlorophyllkörner in den Blättern solcher Pflanzen, die man längere Zeit ins Finstere stellt oder die zu stark beschattet werden, zumal bei hoher Temperatur. Verlieren die Blätter aus irgend einem anderen Grunde die Fähigkeit der Assimilation durch Tödtung des Protoplasma's, wie z. B. in Folge anhaltender Trockenheit oder aus Mangel an Nährstoffen, so treten dieselben Vorgänge ein.

Gelb, niemals roth färben sich im Herbste die Blätter des Massholders, des gemeinen Ahorns, der Rothbuchen, Eschen, Birken, Pappeln, des Flieders, Tulpenbaumes, Maulbeerbaumes; nicht vollkommen gelb, sondern meist mit Grün vermischt sind die Blätter der Ulmen, der Nussbäume, der ächten und Rosskastanie, der Linden, Platanen, der Weinrebe; zerstreutes Gelb und Roth bei vorherrschendem Grün findet man an Ebereschen, Weissdorn, Kirschbäumen und anderen Steinobst- und Kernobstbäumen, an Brombeeren und Erdbeeren. Bei Erlen, Akazien, Weiden färben sich in der Regel vor dem Abfallen einzelne Blätter gelb, andere bleiben vorwiegend grün.

Die rothe Farbe der Herbstblätter wird durch einen Farbstoff hervorgerufen, der in den Zellen nicht in Form von Körnchen vorkommt, sondern im Zellsafte gelöst enthalten ist und den Namen Erythrophyll erhielt. Man findet rothgefärbten Pflanzensaft vorzugsweise in solchen Blättern und Pflanzentheilen, welche reich an Pflanzensäuren sind.

---

[1]) Wiesner, die natürlichen Einrichtungen zum Schutze des Chlorophylls, 1876, S. 15

[2]) Sachs, Experimental-Physiologie der Pflanzen, 1865, S. 330.

C. Kraus nimmt an, dass das rothe Pigment durch Oxyphensäure hervorgebracht wird, welche mit Pflanzensäuren, z. B. mit Oxalsäure eine schöne rothe Färbung gibt[1]). Stets finden sich aber neben dem rothen Safte noch gelbe Xanthophyllkörner; lässt man deshalb schweflige Säure (die Dämpfe verbrannten Schwefels) auf roth gefärbte Herbstblätter einwirken, so werden sie gelb, indem dadurch der rothe Farbstoff zerstört oder gebleicht und der daneben existirende gelbe sichtbar wird.

Durch Alkalien wird der rothe Farbstoff der Herbstblätter blau oder blaugrün; in Wasser und Weingeist ist er löslich.

An den vom Lichte getroffenen Pflanzentheilen ist die Rothfärbung in der Regel intensiver als an solchen Blättern, welche durch Bedeckung vor dem Einflusse des Lichtes geschützt sind. Das sehr kräftige Licht im Hochgebirge mag auch die Ursache sein, warum in den Alpen die herbstliche Rothfärbung viel lebhafter ist, als im ebenen Lande.

Meistens färben sich im Herbste die Blätter jener Gewächse roth, welche rothe oder blaue Früchte bekommen. Alljährlich wahrzunehmen ist die rothe Färbung an den Blättern des Weinstocks mit blauen Trauben, an der Wildkirsche, Traubenkirsche (Prun. Padus), am Johannisbeerstrauch, Brombeerstrauch, am Vogelbeerbaum, an den amerikanischen Eichenarten, an der wilden Weinrebe, an der Kornelkirsche (Cornus mascula), Haselnuss, Heidel- und Preisselbeere, an den meisten Berberis- und Pyrus-Arten (Apfel- und Birnbäumen), an einigen Rhus-Arten, während die Blätter von Spitzahorn (Acer platanoides), vom Pfaffenhütchen (Evonymus europaeus), von der Ulme, Erle, Buche, ächten Kastanie gelblichbraun oder schmutzigbraun werden.

Die hellbraune (braunorange) Färbung der Herbstblätter soll nach Sorby durch einen Farbstoff bedingt werden, der durch Oxydation des goldgelben Farbstoffes der Herbstblätter entsteht und den er als „Phaiophyll" bezeichnete.

Die dunkelbraune bis schwärzliche Herbstfärbung rührt nicht von einem besonderen Farbstoffe her, sondern ist Folge der bereits begonnenen Humification (Ulminbildung), veranlasst durch Oxydation der in den Blättern enthaltenen Kohlenhydrate. Die dunkelbraune oder schwärzliche Herbstfärbung ist daher immer ein Beweis des vollständigen Todes der Blätter. Man findet deshalb diese Färbung auch bei Blättern, die durch den Frost getödtet wurden. Alle mit gelber oder rother Farbe

[1]) In allen herbstlich gefärbten Blättern konnte C. Kraus Oxyphensäure oder Brenzcatechin (S. 386) nachweisen; v. Gorup-Besanez hat sie früher in den Blättern von wildem Wein gefunden. Auch in den jungen Trieben und assimilirenden Blättern findet sie sich und zwar stets von Pflanzensäuren begleitet. Es sind deshalb an vielen Frühjahrstrieben die Blätter roth gefärbt.

abgefallenen Blätter nehmen, auf dem Boden liegend, begierig Sauerstoff aus der Luft auf, gehen in Humuskörper (Ulmin und Humin) über und färben sich dann ebenfalls schmutzigbraun oder gelblichbraun.

Gewöhnlich treten in den Herbstblättern Farbstoffe der verschiedenen Gruppen neben einander auf; aus den mannigfaltigen Mischungsverhältnissen derselben erklärt sich die zahlreiche Schattirung von Gelb, Roth und Braun, welche sich an den Herbstblättern findet.

3. Die Farbstoffe der Blumen.

Obgleich die prachtvollen, höchst mannigfaltigen Blumenfarbstoffe schon häufig der Untersuchung unterworfen worden sind, ist unser Wissen doch noch sehr mangelhaft.

Vorkommen der Blumen-Farbstoffe. Man findet die Farbstoffe entweder im Zellsafte gelöst, wie in den blauen, violeten und rothen Blumen, oder sie kommen in den Zellen in Form kleiner Körner, ähnlich wie Chlorophyll, im Protoplasma eingebettet vor, was bei den meisten gelben Blumen (Sonnenblumen etc.) der Fall ist; nur in einigen Gewächsen, wie in den gelben Georginen, in gelben Rosen, im Löwenmaul u. a., ist der gelbe Farbstoff im Zellsafte gelöst. Die verschiedenen Blumenfarben können daher nur entweder durch allmähliche chemische Umänderung der grünen Chlorophyllkörner, oder durch Farbenveränderung des ursprünglich farblosen Zellsaftes entstehen. Nicht selten findet eine Umänderung der Farbe an beiden Theilen zugleich statt, wodurch Mischfarben gebildet werden. So können z. B. Chlorophyllkörnchen gelb gefärbt werden, während der Zellsaft sich gleichzeitig roth färbt, wodurch ein leuchtendes Roth hervorgebracht wird.

Bildung der Blumen-Farbstoffe. Viele Blumenblätter sind, so lange sie in den Blüthenknospen eingehüllt liegen, grün, erhalten aber bei ihrer Entfaltung im Sonnenlichte ihre eigenthümliche Farbe. Alle gelb gefärbten Blumen sind in einem sehr jungen Entwickelungstadium grün und enthalten in ihren Zellen Chlorophyllkörner, die später gelb werden. Man kann dies leicht bei den Ranunkeln, den Schlüsselblumen, bei Cheiranthus, bei Euphorbiaceen u. s. w. beobachten. Es kann daher kein Zweifel darüber bestehen, dass das Chlorophyll die Muttersubstanz vieler Blumenfarbstoffe, namentlich der unlöslichen gelben Pigmente bildet. Pringsheim betrachtet alle Pflanzenfarben nur als Modificationen (Spaltungsprodukte) des Chlorophyll. Indirekt gehen die

Blüthenfarbstoffe sehr wahrscheinlich aus Stärkemehl, Zucker oder anderen Reservestoffen hervor. Auch Gerbstoffe scheinen in einer gewissen Beziehung zur Bildung einiger Blumenfarbstoffe zu stehen, denn Wigand hat beobachtet, dass in den Zellen jener Blumenblätter, welche rothe oder blaue Farbstoffe enthalten, Gerbstoffe sich vorfinden.

Betheiligung des Lichtes an der Bildung der Blumenfarbstoffe. J. Sachs hat durch zahlreiche Beobachtungen festgestellt, dass zur Bildung vieler Blumenfarbstoffe die direkte Einwirkung des Lichtes auf die Blüthe entbehrlich ist, und dass die Farbstoffe aus Substanzen entstehen, welche in den Chlorophyllkörnern der Blätter unter Einwirkung des Lichtes durch Assimilation erzeugt werden. Sollen sich daher Blumen stark färben, so müssen ihre Blätter das nöthige Licht empfangen. Pflanzen, welche in ihren Knollen oder Zwiebeln viele aufgespeicherte Reservestoffe enthalten, wie Crocus, Hyacinthen, Tulpen bringen in dunkeln Räumen ebenso schön gefärbte Blüthen hervor, als im zerstreuten Tageslichte.

Dass die Bildung von Farbstoffen bei völligem Lichtabschluss möglich ist, beweisen auch die Farbstoffe in den gelben Rüben, in der rothen Rübe, im Monatsrettig, in der Alcannawurzel etc., welche im Schoosse der Erde sich entwickeln.

Es gibt aber auch Pflanzen, bei welchen die Blüthenfarben im Dunkeln ganz ausbleiben oder nur sehr schwach erzeugt werden.

Bringt man sehr junge Blumen, welche gelben Farbstoff in Form von Körnchen enthalten, der durch allmähliche chemische Umänderung aus Chlorophyllkörnern hervorgeht, in's Dunkle, während man die ganze übrige Pflanze im Lichte lässt, so werden diese Blumen viel weniger gefärbt als irgend welche Blumen mit gelösten (blauen, rothen, violeten) Farbstoffen. Hier ist die Färbung der Blumen direkt vom Sonnenlichte abhängig.

Nicht ohne Einfluss scheint die Lichtstärke und wohl auch die Temperatur (das Klima) auf die Intensität der Blumenfarbstoffe und auf die Farbenspielarten zu sein. Es spricht dafür schon die tiefe und lebhafte Färbung der Blüthen auf hohen Gebirgen und die Zunahme des Blüthenfarbstoffes einer und derselben Pflanzenart mit steigender Höhe bei sonst gleichen Boden- und Standortsverhältnissen. Diese Vermehrung der Farbstoffe, welche von Bonnier in den Alpen und Karpathen beobachtet wurde, steht zweifellos im Zusammenhang mit der stärkeren Sonnenbestrahlung in der Höhe. Ebenso hat Prof. Schübeler in Christiania constatirt, dass unter dem Einflusse der fast ununterbrochenen Lichtdauer während der kurzen scandinavischen Sommer viele Gartenblumen Central-Europa's nach ihrer Acclimatisation in Norwegen sich allmählich intensiver färben. Importirte Samen von Winterweizen, Mais, Erbsen,

Bohnen werden jedes Jahr dunkler, bis sie schliesslich das Aussehen der einheimischen Früchte haben. Durch die lange Lichteinwirkung im Sommer werden in nördlichen Breiten die Blüthen, Samen, Früchte und Gemüse nicht nur aromatischer, sondern es erhöht sich auch ihre Farbe, während die Zuckerproduktion bei der dort herrschenden ungenügenden Wärme gering ist.

Jeder Blumenzüchter weiss, dass ein Wechsel des Standortes, d. h. eine Veränderung von Licht, Temperatur und Boden (Umpflanzen) Anlass zur Bildung neuer Farben an den Blüthen geben kann. Obgleich man schon öfter beobachtet hat, dass gestörte Ernährung der Pflanzen eine Aenderung der Blüthenfarbe veranlasst hat, so lässt sich doch ein direkter Einfluss des Bodens allein auf die Bildung bestimmter Farben selten constatiren. Nur von der Hortensie ist bekannt, dass sie in gewöhnlicher Erde hellrothe Blüthen bekommt, dass ihre Blüthen aber himmelblau werden, wenn man die jungen Pflanzen in von Eisenocker röthlichbraun gefärbte Erde setzt, oder die Pflanzen zeitweise mit verdünnter Alaunlösung giesst. Durch ähnliche Manipulationen gelang es in England, grüne und sogar dunkelschwarze Georginen zu ziehen.

Die Gärtner erzeugen neue Farben und Farbennuancen vorzugsweise durch Kreuzung (Bastardirung) verschiedener Spielarten derselben Species, indem sie den Inhalt des Pollens der einen Blume auf den Griffel der anderen übertragen. In vielen Fällen besorgen dies schon die Bienen oder andere Insekten. So sind die vielen verschieden gefärbten Rhododendren, Azaleen, Pelargonien, Camellien, Rosen, Georginen, Nelken, Hyacinthen, Levkoyen, Astern entstanden.

Die meisten Blumenfarbstoffe sind so vergänglich und unbeständig, dass nur wenige in der Industrie verwendbar sind:

a. **Safflor**, die getrockneten Blumenblätter der distelartigen Safflorpflanze (Carthamus tinctorius), welche aus Ostindien stammt und in Aegypten, im südlichen Europa (Italien, Spanien, südlichem Frankreich) als Farbepflanze cultivirt wird, findet in der Seidenfärberei zur Erzeugung eines schönen, aber nicht dauerhaften Rosenroths Verwendung.

Safflor enthält einen gelben und rothen Farbstoff. Nachdem der gelbe Farbstoff aus den Blüthen durch Wasser ausgezogen ist, wird der rothe, das Carthamin, $C_{14}H_{16}O_2$, durch Behandeln derselben mit Natriumcarbonat (Sodalösung) extrahirt. Um denselben zu gewinnen, taucht man in diese Lösung Baumwollgarn und setzt dann eine schwache Säure, wie Citronensäure, hinzu, wodurch sich das Carthamin auf der Faser niederschlägt. Man löst es abermals in Sodalösung und fällt es durch Essigsäure oder Citronensäure. Es bildet nach dem Trocknen ein metallisch glänzendes, in dünnen Schichten purpurrothes krystallinisches Pulver, welches unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether, aber leicht in Alkalien löslich ist.

Auf Papier aufgetragen bildet das Carthamin die Schminkblätter; auch die rothe Schminke enthält als färbenden Bestandtheil Carthamin.

b. **Wau** oder **Gelbkraut**. Unter diesem Namen kommen die getrockneten

Blüthen, Stengel und Blätter der wilden **Reseda** (**Reseda luteola**) in den Handel, die fast in ganz Europa vorkommt und in Frankreich, England und einigen Theilen von Deutschland als Farbpflanze angebaut wird.

Alle Theile derselben enthalten einen gelben **Farbstoff, das Luteolin**, $C_{20}H_{10}O_8$, welches in Wasser wenig, leichter in Alkohol und Aether löslich ist, und sich zum Gelbfärben der Seide und Baumwolle eignet.

Durch die Pikrinsäure (S. 382) und das Quercitron (vergl. Rindenfarbstoffe) ist Wau in der Färberei fast gänzlich verdrängt worden.

Dem Wau ähnliche gelbe Farben liefern die **Scharte** (**Serratula tinctoria**), der **Färberginster** (Genista tinctoria) und das **Buchweizenstroh** (von Polygonum fagopyrum).

Die wichtigsten Blumenfarbstoffe.

Die weisse **Farbe der Blumen** wird in der Regel durch einen farblosen Zellsaft hervorgebracht, kann aber auch von einem weissen **Farbstoff**, dem Blumenweiss oder **Antholeucin**, herrühren, der im farblosen Zellsaft suspendirt ist und durch Alkalien (Ammoniak) gelb gefärbt wird. Er kann in den Blumen durch Entfärbung des Chlorophylls gebildet werden.

Die **gelbe** oder **orange Farbe der Blumen**, das **Blumengelb** oder **Anthoxanthin**, ist ohne Zweifel meistentheils durch Umänderung des grünen Chlorophylls entstanden. Es findet sich am häufigsten in Form kleiner Körnchen, bisweilen aber auch im Zellsafte gelöst vor. Man muss daher vom Blumengelb 2 Arten unterscheiden: in Wasser unlösliches (Xanthin) und in Wasser lösliches (Xanthein). Ersteres löst sich in Weingeist und Aether mit goldgelber Farbe, wird weder durch Alkalien noch durch verdünnte Säuren verändert, durch concentrirte Schwefelsäure aber grün oder tief indigoblau gefärbt. Das lösliche Blumengelb bräunt sich mit Alkalien.

In den **blauen, violeten und rothen Blumen** (in Kornblumen, Hyacinthen, Enzian, Veilchen, Rittersporn, Schwertlilien, Rosen, in den rothen Mohnblättern etc.) findet sich der Farbstoff mit wenigen Ausnahmen im Zellsaft gelöst.

Verdünnte Säuren färben den blauen und violeten Blumenfarbstoff roth, Alkalien (Ammoniak) dagegen grün. Taucht man Blüthen von Gentiana verna in salzsäurehaltiges Wasser, so werden sie geröthet, oder lässt man auf blaue und violete Astern Dämpfe der Salzsäure einwirken (indem man auf den Boden einer Kiste einen Teller mit Salzsäure stellt und die Blumen so befestigt, dass sie nach unten hängen), so nehmen sie nach 2—3stündiger Einwirkung eine schöne rothe Farbe an, die sie auch nach dem Trocknen an der Luft beibehalten, wenn sie an einem dunklen trocknen Orte aufbewahrt werden.

Behandelt man einen violeten alkoholischen Veilchenauszug mit einigen Tropfen Salpetersäure, so wird er prachtvoll roth. Wird diese Flüssigkeit mit einigen Tropfen verdünntem Schwefelammonium versetzt (am besten in einem Porcellan-

schälchen), so wird die rothe Flüssigkeit zuerst blau, dann violet und zuletzt grün. Lässt man die grün gewordene Flüssigkeit eine Zeitlang an der Luft stehen, so wird sie wieder violet. Aus diesem Verhalten kann man schliessen, dass violete, blaue und rothe Blumenfarbstoffe wahrscheinlich aus einem grünen entstehen und dass sie durch Reduktion wieder in grün verwandelt werden können.

Durch Alkalien (Ammoniak, verdünnte Kali- oder Natronlauge) werden blaue, violete und rothe Blumen (Rosen, Veilchen, Schwertlilien, Malven, Kornblumen) grün gefärbt.[1]) Das Roth geht dabei durch Violet, Blau in Grün bis Gelblichgrün über.

Die rothen Farbstoffe in Rosen, Dahlien, Päonien etc., dann die violeten Blumenfarbstoffe sind sehr wahrscheinlich nur durch Pflanzensäuren oder saure Salze roth oder violet gefärbtes Blumenblau oder Anthocyan. Wie überhaupt alle Pflanzensäfte, so reagiren auch weitaus die meisten Blüthensäfte mehr oder weniger sauer. Die wenigen Beispiele neutraler oder sogar schwach alkalischer Reaktion, welche A. Vogel an einigen blauen und an einzelnen violeten und rothen Blüthen beobachtet hat, sind als Ausnahmsfälle zu bezeichnen.

Mit Metalloxyden geht das Blumenblau Verbindungen ein, die in Wasser unlöslich und blau, roth oder grün gefärbt sind. Die Verbindungen mit Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxydul sind von blauer Farbe. Es erzeugen daher gewisse Metallsalze (Eisensalze, Alaun) in rothen oder violeten Blumenblättern eine blaue Färbung (Hortensien S. 563).

4. Farbstoffe der Beeren und Früchte.

Die gelbe Färbung der Aepfel, Birnen u. s. w. wird durch kleine gelbgefärbte Körnchen bedingt, die in den Zellen unter der Epidermis vorkommen und beim Reifen des Obstes aus grünen Chlorophyllkörnern entstehen. Die rothe Farbe in den Obstsorten rührt von einem im Zellsafte der äusseren Gewebeschichten enthaltenen gelösten Farbstoff her. Es ist nicht zu bezweifeln, dass die Bildung dieses gelösten rothen Farbstoffes durch das Sonnenlicht veranlasst wird, denn an Aepfeln, Birnen, Pfirsichen, Kirschen findet man die rothen Backen stets nur an der Seite der Frucht, welche am stärksten beleuchtet wird. Reifen Aepfel ganz im Schatten, so bildet sich der rothe Farbstoff nicht aus und es fehlen die rothen Backen.[2])

---

[1]) Die blauen oder violeten Blumenfarbstoffe der Veilchen, Schwertlilien, Kornblumen erweisen sich zur Erkennung freier Säuren und Basen noch empfindlicher als Lakmus. Eine höchst verdünnte Kalilösung, welche auf rothes Lakmus nicht mehr reagirt, gibt noch eine deutliche Reaktion auf den Farbstoff der Veilchen, Schwertlilien oder Malven.

[2]) Das Aroma und der angenehme Duft des Obstes und der Beerenfrüchte wird vorzugsweise durch eigenthümliche Aetherarten bedingt (S. 133). Die Citronen, Pomeranzen,

Die rothen und blauen Farbstoffe der Beeren und Früchte sind jedenfalls mit dem Anthocyan sehr nahe verwandt.

Der rothe Farbstoff der Kirschen wird durch Ammoniak blau, durch angesäuertes Wasser wieder roth.

Der rothe Farbstoff in den Schalen der blauen oder schwarzen Trauben erhielt den Namen Oenolin.[1]) Er ist mit einem Bitterstoffe innig verbunden, in reinem Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in säurehaltigem (mit Weinsäure angesäuertem) Weingeist.

Soll daher Rothwein aus blauen Trauben bereitet werden, so müssen die Schalen mit dem Moste vergähren. Durch den bei der Gährung sich bildenden Alkohol, dann durch die im Moste vorhandene freie Weinsäure und durch das saure Kaliumtartrat (Weinstein) wird der in den Schalen enthaltene blaue Farbstoff löslich und geht durch die Einwirkung der Säure in die bekannte weinrothe (violetrothe) Farbe über. Mit dem bei der Gährung des Mostes sich ausscheidenden Weinstein fällt zugleich ein Theil des vorhandenen Farbstoffes und des Bitterstoffes nieder. Deshalb verlieren Rothweine mit dem Alter sowohl ihre tiefe Farbe, als auch ihren Bitterstoff und werden, wie man sich ausdrückt, reif.[2])

Mit dem Alter der Rothweine mischt sich der ursprünglich schönen violetrothen Farbe leicht ein bräunlicher Farbenton bei, wobei sie sich trüben und in der Flasche absetzen. Diese Absätze sind Mischungen oder Verbindungen von Gerbstoff mit Farbstoffen.

Vermuthlich stimmt der Farbstoff der Heidelbeeren, Brombeeren, Maulbeeren, Hollunderbeeren, der Malvenblätter mit demjenigen der Weinbeeren überein. Malven und Heidelbeeren werden bei

---

Apfelsinen verdanken ihren Geruch gewissen ätherischen Oelen, welche in den Schalen derselben enthalten sind (S. 468).

Als die ursprüngliche Heimath der meisten Obstsorten dürfte der Orient zu betrachten sein. Ganz sicher gilt dies von den Steinfrüchten: Pfirsich, Aprikose, Pflaume und Kirsche. Den ersten Kirschbaum brachte Consul Lucullus Licinius nach seinen Kriegen in Kleinasien von Pontus nach Italien (74 v. Chr.), indess erst 120 Jahre später treffen wir Kirschenpflanzungen in England.

[1]) Der Saft der schwarzen Trauben ist ebenso farblos wie der der weissen Trauben.

[2]) Versetzt man Rothweine während der Gährung mit Gyps (Calciumsulfat), so wird die freie Weinsäure und der Weinstein (die Lösungsmittel für den Farbstoff und Bitterstoff) unter Bildung von weinsaurem Kalk ausgeschieden, während an die Stelle der Weinsäure schwefelsaures Kali (Kaliumsulfat) in den Wein übergeht. Dieses „Gypsen" der gährenden Rothweine bewirkt, dass keine grössere Mengen von Farbstoff und Bitterstoff in den Wein übergehen, weshalb sich solche Weine von vornherein als milde, alte und reife Weine verhalten und schon im jugendlichen Zustande leicht verkäuflich sind. Leider geschieht dieses „Gypsen" der Weine in den meisten Weindistrikten Frankreichs in so ausgedehnter Weise, dass sich die französische Regierung kürzlich veranlasst sah, eine Verordnung zu erlassen, nach welcher kein Rothwein in den Handel gebracht werden darf, welcher über 2 g schwefelsaures Kali pro Liter enthält. Zur Zeit kommen nicht selten französische Rothweine mit 5 oder 6 g dieses Salzes pro Liter in den Handel.

uns sehr häufig zum Rothfärben der Weissweine oder zur Erzeugung künstlicher Rothweine verwendet. In Spanien, Südfrankreich benutzt man dazu auch Kermesbeeren und das gesundheitsschädliche Fuchsin (Anilinroth, S. 376). [1])

[1]) Die harmlosen Farbstoffe der Heidelbeeren und Malvenblätter wirken zwar nicht gesundheitsschädlich, wohl aber sehr nachtheilig auf die Haltbarkeit der Weine. Es fehlt nicht an Mitteln, diese fremden Farbstoffe im Rothwein zu erkennen. Zu den einfachsten Weinproben gehört folgende: Man nimmt ein Stück Kreide (Tafelkreide), befeuchtet sie an irgend einer Stelle wiederholt mit einigen Tropfen des zu prüfenden Weines und beobachtet die Färbung der Kreide: mit Heidelbeersaft gefärbter Wein färbt sich, auf Kreide gebracht, blau, in's Violete spielend; Malvenfarbstoff färbt sich auf der Kreide blau oder grün, oft beide Farben neben einander (blaugrün); bei mit Fuchsin gefärbten Weinen bleibt die rothe Farbe des Tupfens auch nach geraumer Zeit noch unverändert roth; echter Rothwein bleibt Anfangs auch roth, nimmt aber nach kurzer Zeit eine braune oder schiefergraue (schmutzig blaugraue) Farbe an.

Alle künstlich gefärbten Weine ändern sogleich oder innerhalb einer Minute ihre Farbe, wenn man gleiche Theile des zu prüfenden Weines und concentrirte Salpetersäure vermischt. Bei echten Weinen hält sich der Farbstoff zum Mindesten eine Stunde (Sulzer). Verdünnt man reinen Wein mit der neunfachen Menge Wasser und versetzt dann die Flüssigkeit mit $\frac{1}{3}$ ihres Volumens concentrirter Kupfervitriollösung, so wird er entfärbt (Boettger).

Eine Lösung von 7 Thln. Alaun und 10 Thln. essigsaurem Natrium in 100 Thln. Wasser ändert die Farbe des natürlichen Weines nicht, während es den mit Malven gefärbten blau, den mit Heidelbeeren bläulich violet und den mit Kirschen gefärbten blau oder violet macht.

Von den vielen in letzter Zeit empfohlenen Methoden, Fuchsin im Rothwein nachzuweisen, führen wir folgende an:

1. Mit Fuchsin gefärbte Weine werden beim Behandeln desselben mit Zink und Salzsäure entfärbt, Naturweine bleiben roth.

2. Erhitzt man eine Weinprobe mit wenig weissem Baumwollengarn oder Baumwollgewebe zum Kochen, lässt erkalten und wäscht aus, so färbt reiner Wein so wenig, dass nach kurzem Liegen unter Wasser die Baumwolle farblos erscheint. War Fuchsin vorhanden, so bleibt sie dauernd roth (rosa oder carmoisin) gefärbt.

3. Die Bleiessigprobe. 20 ccm Wein werden mit 10 ccm Bleiessig versetzt und die Mischung nach tüchtigem Durchschütteln in ein trockenes Reagensglas filtrirt. Bei Gegenwart irgendwie erheblicher Mengen von Fuchsin ist das Filtrat roth oder rosenroth gefärbt, während es bei echtem Rothwein farblos und der abfiltrirte Niederschlag blaugrau erscheint. Um selbst sehr geringe Mengen von Fuchsin zu erkennen, bringt man dann das Filtrat in einen Probecylinder, setzt ca. 1 ccm einer Mischung von gleichen Theilen Amylalkohols und Aethers hinzu, schüttelt um und lässt einige Zeit ruhig stehen. Der Amylalkohol entzieht der Flüssigkeit das Fuchsin. Hält man alsdann den Probircylinder gegen einen weissen Hintergrund, so lassen sich in der oben aufschwimmenden Schicht die geringsten Mengen von Fuchsin an der mehr oder weniger rothen Färbung erkennen. — Noch andere Methoden zum Nachweis von Fuchsin im Rothwein finden sich in dem Ber. d. d. chem. Gesellsch., 13. Jahrg., S. 657 und S. 2263. Ueber spectroskopische Prüfung der Weine und Erkennung künstlicher Farbstoffe vergl. Vogel's prakt. Spectralanalyse, S. 287.

Im Handel kommen verschiedene **Früchte vor, die in der Färberei** benutzt werden oder zur Darstellung von **Farben dienen:**

Die **Gelbbeeren** oder **Kreuzbeeren, die nicht völlig reifen und getrockneten** Früchte verschiedener Arten des Kreuzdorns oder **Wegdorns (Rhamnus cathartica,** R. infectoria, R. saxatilis u. a.), sind in **Deutschland, in Ungarn, der Walachei,** in der Levante, in Persien, Spanien, Italien zu **Hause.**

Die erbsengrossen oder pfeffergrossen, **schmutzig dunkelgrüngelben Beeren** enthalten ein Glucosid (Rhamnin) und das **Spaltungsprodukt desselben,** das Rhamnetin. Ersteres ist in Weingeist und Wasser **löslich und wird durch** verdünnte Säuren, ebenso durch ein in den unreifen Beeren **enthaltenes stickstoffhaltiges** Ferment in eine Zuckerart und in Rhamnetin **gespalten, das in den unreifen** Beeren schon fertig gebildet vorkommt und das eigentliche **färbende Princip** der Gelbbeeren bildet. Man benutzt dieselben zum Gelbfärben **von Geweben,** Leder, Papier u. dergl.

Die reifen Beeren des in Wäldern und Gebüschen **in ganz Europa** vorkommenden Kreuzdorns (R. cathartica) enthalten einen **grünen Farbstoff** und werden zur Bereitung einer allbekannten grünen Farbe, des Saftgrüns oder Blasengrüns, benutzt. Die Fabrikation geschieht im südlichen **Frankreich** und in Tyrol in der Weise, dass man die reifen Beeren zerquetscht, **den Brei ein paarmal** aufkocht, die Flüssigkeit auspresst und dieselbe unter **Zusatz von etwas** Alaun (60 g auf 1 Liter Saft) vorsichtig fast zur Trockne **verdampft. Das** Extrakt wird in Blasen gethan und nach dem völligen Trocknen im **Schornsteine** in den Handel gebracht. Es ist eine dunkelgrüne, glänzende **Masse, die sich in** Wasser und Alkohol löst, durch Säuren roth, durch Alkalien gelb **wird. Man** benutzt Saftgrün als Wasserfarbe. Gereinigtes Saftgrün heisst Chemisch Grün.

Aus den Früchten des in Südamerika wachsenden Orleanbaumes **(Bixa** Orellana) wird die unter dem Namen Orlean im Handel vorkommende **rothgelbe** Farbe gewonnen, die in der Seidenfärberei zu Orange benutzt wird. **Meist kommt** der Orlean in runden Kuchen in Schilfblätter eingewickelt vor. Er löst **sich kaum** in Wasser, leicht in Alkohol und Alkalien.

In den grünen Schalen der Wallnüsse kommt ein Farbstoff (Nucin) vor, der von einem der Pyrogallussäure verwandten Körper begleitet ist, der ihn bei Zutritt der Luft rasch bräunt und zersetzt.

5. Rindenfarbstoffe oder Phlobaphene.

Die amorphen braunrothen Farbstoffe in den Rinden und Borken der Bäume und Sträucher (in Fichten-, Eichen-, Birkenrinden etc.) finden sich in den Zellwandungen abgelagert, sind also weder gelöst noch an Protoplasma gebunden. In Weingeist und verdünnten Alkalien lösen sie sich auf und werden aus der alkoholischen Lösung durch Wasser, aus der alkalischen durch Säuren in braunrothen Flocken niedergeschlagen. Durch Oxydation (Schmelzen mit Kalihydrat) liefern sie als Zersetzungsprodukte Protocatechusäure (S. 401), häufig auch Phloroglucin (S. 389).

Schon früher (S. 411) wurde hervorgehoben, dass die Rindenfarbstoffe die grösste Aehnlichkeit mit den amorphen braunrothen Zersetzungspro-

dukten haben, welche viele Gerbsäuren beim Kochen mit verdünnten Säuren oder durch Einwirkung oxydirender Agentien liefern. Es ist daher im hohen Grade wahrscheinlich, dass die braunrothen Farbstoffe der Baumrinden oder die Phlobaphene durch Zersetzung (Oxydation) der Gerbsäuren entstehen.

Es gibt eine Baumrinde, die in Färbereien zum Gelbfärben ausgedehnte Verwendung findet und im Handel unter dem Namen Quercitron vorkommt. Es ist die von der Borke befreite Rinde der in Nordamerika einheimischen Färbereiche (Quercus tinctoria), die gemahlen als schmutziggelbes Pulver in den Handel gebracht wird.

Der färbende Bestandtheil der Quercitronrinde ist das Quercitrin, $C_{33}H_{30}O_{17}$, ein in gelben Nadeln krystallisirendes Glycosid, das wir schon S. 483 kennen gelernt haben. Durch Eisenchlorid wird Quercitrin grün gefärbt.

Unter dem Namen Flavin kommt ein durch Kochen der Quercitronrinde mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenes quercetinreiches Extrakt in den Handel, das das sechzehnfache Färbungsvermögen der Rinde besitzen soll.

6. Die Farbstoffe der Hölzer.

Die Farbe ist bekanntlich ein wichtiges Kennzeichen für viele Holzarten. Das Holz unserer einheimischen Bäume ist entweder weiss, gelblich, röthlich, grüngelb, bräunlichgelb, bläulichroth u. s. w. Dunkle Farbe ist bei gesundem Holze gewöhnlich mit grösserer Härte, sehr helle Farbe mit geringerer Härte verbunden. Holz von alten Bäumen ist dunkler als von jungen derselben Art. Der Kern des Holzes ist gewöhnlich dunkler als das äussere Holz und der Splint. Die meisten Hölzer werden einige Zeit nach der Fällung des Stammes dunkler als sie ursprünglich waren. Dieses „Nachdunkeln“ kommt besonders bei den Nadelhölzern vor. Häufig bildet sich die charakterische Farbe des Holzes erst beim Liegen an der Luft aus. So z. B. ist das Erlenholz auf frischer Schnittfläche fleischroth, wird aber nach kurzer Zeit stark gelbroth.[1]) Auch beim Aus-

[1]) Durch Extraktion von Erlen- oder Birkenholz mit Kalilauge und Fällung durch eine Säure wird eine dunkelbraune, in heissem Wasser lösliche Substanz erhalten, die man als Farbstoff benutzen kann. Aus dem jungen Holze verschiedener Pappelarten und aus dem holzigen Theil des Haidekrautes (Erica vulg.) wird ein goldgelber Farbstoff gewonnen, der den Namen „Ericine“ erhielt. Junge Zweige und Schösslinge der Pappel werden abgeschnitten, zerstossen und zerrieben und dann in Alaunwasser gekocht (10 Pfd. Holz auf 1 Pfd. gepulverten Alaun in ca. 14 l Wasser). Die Flüssigkeit wird 30 Minuten bis 1 Stunde lang gekocht und dann filtrirt. Beim Abkühlen wird sie dick und klärt sich, indem sie einen harzigen grüngelben Bodensatz bildet. Wenn hinreichend klar geworden, wird die Flüssigkeit wiederum filtrirt und dann 3—4 Tage lang der Luft ausgesetzt. Sie

trocknen wechselt die Farbe oft sehr bedeutend. In einer und derselben Holzmasse sind die Farbstoffe häufig ungleich vertheilt, so dass bei der Bearbeitung desselben sog. Masern, Wolken, Streifen, Flecken, Adern hervortreten, welche meist als eine Schönheit des Holzes geschätzt werden.

Die Farbstoffe sind in den Hölzern stets in die Membranen der Zellen eingelagert. Wahrscheinlich aber werden sie im Zellsafte gebildet und wandern erst später in Folge der Anziehung in die Membranen der Holzzellen ein. Ueber die Natur und Entstehungsweise dieser Farbstoffe ist noch so gut wie Nichts bekannt. Einige sind jedenfalls Abkömmlinge (Zersetzungsprodukte) der Gerbsäuren (S. 404).[1])

Viel intensiver als bei uns ist das Holz in der warmen Zone gefärbt. Die Zellwände verschiedener tropischer Hölzer sind so reich an Farbstoffen, dass sie schon seit langer Zeit als „Farbhölzer" in den Handel kommen und in der Färberei verwendet werden.

Zu den wichtigsten Farbhölzern, welche die Tropenländer liefern, gehören:

Rothholz (Brasilienholz, Fernambukholz), das geraspelte gelbrothe Kernholz mehrerer Arten der Gattung Caesalpinia, kommt zum grössten Theile aus Brasilien und Westindien.

Mit Ammoniak befeuchtet, nimmt das Holz eine purpurrothe Farbe an. Der im Rothholz vorkommende Farbstoff, das Brasilin, nach C. Liebermann's und O. Burg's neuesten Untersuchungen von der Formel $C_{16}H_{14}O_5 + H_2O$, krystallisirt in bernsteingelben Nadeln und löst sich leicht in Wasser und Weingeist. Setzt man zur Lösung eine Spur Ammoniak oder andere alkalische Substanzen (etwas Natronlauge), so färbt sie sich blutroth oder carmoisinroth.

Das Rothholz findet in der Baumwoll-, Woll- und Seidenfärberei und Zeugdruckerei zur Erzeugung von Carmoisin, Rosenroth, Purpur Anwendung; alle diese Farben sind aber wenig haltbar und werden schon am Lichte zerstört. Auch zur

---

oxydirt sich schnell unter der Einwirkung von Licht und Luft und nimmt dann einen starken gelben Ton an. In diesem Zustande kann man die Flüssigkeit benutzen und Fabrikate aller Art durch Eintauchen in beliebigen Schattirungen gelb färben. Mit Berlinerblau gemischt, gibt sie grün, mit Eichenrinde wird sie braun (Der Techniker 1880, S. 236).

[1]) In Laubwäldern findet man nicht selten Stücke von abgestorbenem, in Fäulniss begriffenem Eichen-, Buchen-, Birkenholz, die lebhaft grünlichblau gefärbt sind. Dieser grüne Farbstoff (Holzgrün oder Xylochlorsäure) wird durch einen Pilz hervorgebracht. Er lässt sich durch Digeriren mit verdünntem (5procentigem) wässerigen Ammoniak und Fällen mit Salzsäure in dunkelgrünen Flocken niederschlagen, die licht- und luftbeständig sind, sich weder in Wasser noch in Aether lösen, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in wässerigen Alkalien sind. Auch in concentrirter Schwefelsäure und in Salpetersäure löst sich dieser Farbstoff auf und bildet eine smaragdgrüne Flüssigkeit (Bley).

Bereitung der rothen Tinte, zur Herstellung des Kugel- und Wienerlacks wird Rothholz gebraucht.

Campechenholz oder **Blauholz**, das dunkelrothe Kernholz eines in Central- und Südamerika, in Mexiko einheimischen Baumes (Haematoxylon campechianum), kommt gewöhnlich in Form von Kloben und Klötzen, oder in geraspeltem Zustande in den Handel. Charakteristisch für Campechenholz ist, dass es mit Ammoniak befeuchtet schwarzviolet wird.

Der färbende Stoff im Blauholz ist das Haematoxylin oder Haematin, $C_{16}H_{14}O_6 + 3\,H_2O$, das in naher Beziehung zum Brasilin steht und sich aus dem zerkleinerten Holz mittelst Aether extrahiren lässt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheidet es sich in Krystallen aus. Es bildet blassgelbe Prismen, die sich leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether auflösen.

Setzt man zu einer farblosen wässerigen oder alkoholischen Haematoxylin-Lösung nur die geringste Menge eines Alkali's (Ammoniak, Kali, Natron), so färbt sie sich bei Zutritt der Luft roth (purpurroth).

Ungeleimtes Papier mit concentrirter weingeistiger Haematoxylin-Lösung getränkt, ist ein sehr empfindliches Reagens auf Ammoniak und wird schon von Spuren orangeroth oder röthlichviolet gefärbt. Man kann solche Papiere zur Erkennung von Ammoniak in der Luft (der Viehställe, auf Abtritten, in der Nähe der Dungstätten) benutzen.

Es ist ein Farbstoff, der als Erkennungsmittel für Säuren und Alkalien noch besser benutzt werden kann, als Lakmustinktur. Säuren färben den Farbstoff charakteristisch gelb, Alkalien dagegen blauviolet. [1])

Eine weingeistige Haematoxylin-Lösung ist auch ein sehr empfindliches Reagens auf Kupfer, weil letzteres mit dem Farbstoff eine violete Verbindung eingeht. Flüssigkeiten, die nur höchst geringe Spuren von Kupfer enthalten, färben sich auf Zusatz einer weingeistigen Haematoxylin-Lösung schön violet (veilchenblau).[2])

Lässt man eine ammoniakalische Haematoxylin-Lösung an der Luft stehen, so absorbirt sie Sauerstoff, es entsteht Haematein-Ammoniak, $C_{16}H_{11}(NH_4)O_6$, das beim Verdunsten dunkelviolete Krystalle bildet, die sich in Wasser mit purpurrother Farbe lösen. Die Lösung gibt mit Metalloxyden blaue und violete Lacke. Auf Zusatz von Essigsäure zersetzt sich die Ammoniakverbindung und

---

[1]) Um den Neutralisationspunkt beim Titriren von Säuren oder Alkalien zu erkennen, eignet sich als Indicator eine Tinktur, die dadurch bereitet wird, dass man 50 g besten Blauholzes mit 1 l destillirtem Wasser bei gelinder Temperatur (40° C.) einen Tag lang digerirt, alsdann rasch filtrirt, besser als Lakmustinktur. Säuren färben diese Tinktur gelb, Alkalien dagegen blauviolet.

[2]) Als Erkennungsmittel für Kupfer kann man auch einen Campechenaufguss benutzen (10 g Campechenholzspäne werden mit 1 l destillirten Wassers übergossen und etwa 1 Stunde unter öfterem Umschütteln stehen gelassen).

es scheidet sich das Haematein, $C_{16}H_{12}O_6$, als rothbrauner oder schwarzvioleter Niederschlag aus.

Blauholz dient in der Färberei zum Blau-, Violet-, Braun- und vorzugsweise zum Schwarzfärben; letzteres geschieht mit Eisensalzen oder mit Kaliumchromat.

Anstatt des Holzes verwendet man häufig Blauholzextrakt, das in grosser Menge in Frankreich durch Eindampfen des Holzauszuges im Vacuum erhalten wird. In neuester Zeit fabricirt ein Lyoner Haus den reinen Farbstoff des Blauholzes und bringt ihn unter dem Namen „Hématine" in den Handel. Es ist ein braungelbes Pulver, das sich in kaltem Wasser leicht löst und sämmtliche Eigenschaften des reinen Haematin besitzt. 15 kg Haematine sollen ungefähr 100 kg bestem Blauholz gleichkommen.

Sandelholz, das zu grobem Pulver zermahlene oder auch in viereckigen Kloben in den Handel kommende blutrothe Kernholz eines auf Ceylon und in Ostindien wachsenden Baumes (Pterocarpus santalinus), enthält einen braunen und einen rothen Farbstoff. Der braune Farbstoff ist in heissem Wasser leicht löslich und kann dem Sandelholzpulver durch Kochen mit Wasser leicht entzogen werden. Der rothe Farbstoff, das Santalin, $C_{15}H_{14}O_5$, bildet kleine rothe Krystalle, ist in Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in Weingeist, Aether und concentrirter Schwefelsäure. Die alkalischen Lösungen haben eine violete Farbe.

Man benutzt Sandelholz häufig als Zahnpulver, dann in Färbereien zum Rothfärben von Leder, zur Bereitung gefärbter Lacke und zur Möbelpolitur.

Gelbholz, das zerkleinerte gelbe Stammholz des in Brasilien und Westindien wachsenden Färbermaulbeerbaumes (Morus tinctoria). Ausser einer Gerbsäure (Moringerbsäure S. 430) lässt sich aus dem Gelbholz durch kochendes Wasser ein an und für sich farbloser Körper, das Morin, $C_{12}H_{10}O_6$, extrahiren, das sich beim Erkalten der Lösung ausscheidet und in wässerigen Alkalien leicht mit tiefgelber Farbe auflöst.

Man verwendet Gelbholz zum Färben von Wolle, Seide und Baumwolle; mit Eisensalzen gibt es schwarze, mit anderen Metallsalzen gelbe oder braune Farben.

Wie das Gelbholz wird in Färbereien auch Fisetholz oder ungarisches Gelbholz, d. i. das von Rinde und Splint befreite Kernholz des Perrückenbaumes (Rhus Cotinus) verwendet. Es kommt aus Ungarn, Italien, der Levante in den Handel, ist aussen bräunlich, innen gelbgrün gefärbt. Beim Befeuchten mit Natronlauge oder mit concentrirter Salzsäure färbt es sich roth.

Die wässerige Abkochung enthält Gerbstoffe und wahrscheinlich mehrere Farbstoffe.

7. Wurzelfarbstoffe.

Verschiedene Pflanzen enthalten in ihren Wurzeln Farbstoffe, die bei völligem Lichtabschluss erzeugt werden.

Der Farbstoff der gelben Rübe oder Mohrrübe (Daucus Carota)

kann aus dem ausgepressten Safte in Form kleiner dunkelrother Krystalle erhalten werden und erhielt den Namen Carotin. In Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien ist dieser Farbstoff unlöslich, auch in Weingeist fast unlöslich, dagegen wird er von Benzol, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen mit blutrother Farbe aufgenommen.

Als Farbmaterialien finden folgende Wurzeln Verwendung:

Krapp, die Wurzel der Färberröthe (Rubia tinctorum), ist ein Farbmaterial, das schon seit den ältesten Zeiten menschlicher Kultur benutzt wird. Die Tücher, in welche die Aegypter ihre Mumien wickelten, waren zum Theil mit Krapp roth gefärbt; die Griechen und Römer benutzten Krapp zum Färben in derselben Weise, wie es noch heute üblich ist.

Die **Färberröthe** ist eine perennirende Pflanze, die in Kleinasien, Italien, Griechenland, am Kaukasus wild wächst und nicht nur im Orient, sondern auch in mehreren europäischen Ländern, so im südlichen Frankreich, besonders in der Gegend von Avignon, dann im Elsass (bei Strassburg, Colmar, Hagenau, Bischweiler), in der Rheinpfalz, in Holland, Ungarn, Schlesien (in der Gegend von Breslau, Liegnitz) u. a. O. angebaut wird.

Wie bedeutend in Frankreich die Krappproduktion war, kann danach bemessen werden, dass allein im Departement Vaucluse (im südlichen Frankreich) jährlich für 20 Millionen Mark Krappwurzel erzeugt wurden. Im Jahre 1829 sind in der französischen Armee die rothen Hosen eingeführt worden, um der Krappindustrie im Süden Frankreichs aufzuhelfen. Jetzt aber verdrängt das künstliche Krapproth (Alizarin S. 380)[1]) den Krapp in solcher Weise, dass die Produktion des letzteren in den letzten 6 Jahren auf etwa $^1/_8$ des früheren Betrages gesunken ist. Voraussichtlich wird der Krappbau in Europa bald ganz verschwinden.

Die Krappwurzel kommt theils ganz (aus dem Orient unter dem Namen Lizari, Alizari), theils von der Oberhaut und den Wurzelfasern befreit, fein gemahlen in den Handel.

Der werthvollste und färbende Bestandtheil der Wurzel ist das Krapproth oder Alizarin, welches darin nicht fertig gebildet enthalten ist, sondern erst durch Spaltung eines Glycosides, der Ruberythrinsäure, die im Zellsaft gelöst vorkommt, entsteht (S. 486).

In schon länger aufbewahrtem (altem) Krapp findet sich neben rothem Alizarin auch Purpurin, $C_{14}H_8O_5$, das aus Alizarin durch Einwirkung von Fermenten zu entstehen scheint. Diese beiden Spaltungsprodukte bilden die eigentlichen Farbstoffe des Krapps.

---

[1]) Aus Alkohol krystallisirt, stellt das Alizarin morgenrothe Krystalle dar, die in Alkalien mit Purpurfarbe sich lösen. Alaunlösung erzeugt in den alkalischen Auflösungen einen schönen rothen Niederschlag, den Krapplack.

Krapp dient vorzugsweise zum Roth- und Violetfärben der Baumwolle, sowie zum Kattundruck; es kann damit ein sehr lebhaftes und im höchsten Grade dauerhaftes Roth erzeugt werden (die rothen Hosen der französischen Armee).[1])

Aus dem Krapp wird durch Behandeln mit Schwefelsäure das sog. Garancin bereitet, das statt des Krapps in der Färberei und Zeugdruckerei angewendet wird. Es enthält die Krappfarbstoffe in concentrirter Form.

Durch Kochen des vorher gepulverten Krapps mit Alaunlösung und Neutralisation mit Natriumcarbonat erhält man den Krapplack, eine Verbindung der Krappfarbstoffe mit Thonerdehydrat, die in der feinen Oelmalerei viel verwendet wird.

Alkanna, die Wurzel einer in Südeuropa (Italien, Spanien, Frankreich) und in Kleinasien vorkommenden perennirenden Pflanze (Anchusa tinctoria). Der Farbstoff, das Alkannaroth, $C_{18}H_{20}O_4$, findet sich in der Rinde der Wurzel. Es ist ein harzähnlicher Stoff, der sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol, flüchtigen und fetten Oelen, in Schwefelkohlenstoff und Aether mit schöner rother Farbe löst.

Alkannawurzel findet in der Färberei zum Violet- und Graufärben nur beschränkte Anwendung, wird dagegen zum Rothfärben von Fetten und fetten Oelen (Haaröl), Weingeist und Firnissen häufig gebraucht.

Curcuma (Gelbwurz) ist die getrocknete Wurzel des Curcuma-Ingbers (Curcuma longa), einer in Indien, China, auf Ceylon und Java häufig angebauten Pflanze.

Der gelbe Farbstoff dieser Wurzel, das Curcumin, $C_{10}H_{10}O_3$, ein gelber, harziger Körper, ist in Wasser nur wenig löslich, leicht dagegen in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen. Durch Alkalien wird er brauroth gefärbt, Säuren stellen die ursprüngliche gelbe Farbe wieder her. Man verwendet deshalb gelbes Curcumapapier (mit alkoholischer Curcumalösung getränktes Fliesspapier) als Reagens auf freie Alkalien, die es rothbraun färben. Durch Borsäurelösungen wird Curcumapapier nach dem Trocknen orangeroth.

Curcuma wird auch zum Gelbfärben von Holz, Papier, Leder, Firnissen u. dergl. benutzt; die Farbe ist aber wenig haltbar.

8. Farbstoffe, die in den Pflanzen als Chromogene vorkommen.

Indigo, ein sehr wichtiges Farbmaterial, das für Gewebe die dauerhafteste und schönste blaue Farbe liefert, ist schon den Römern bekannt gewesen und wird aus verschiedenen, in heissen Ländern (Ost- und West-

[1]) Wird Krapp unter das Futter gemengt, so werden die Knochen und selbst die Milch der betreffenden Thiere roth gefärbt. Diese Färbung verschwindet, sobald die Thiere keinen Krapp mehr erhalten. Man kann dieses Verhalten zum Studium der Knochenbildung benutzen.

indien, Südamerika, Aegypten) cultivirten Strauchgewächsen (Indigofera-Arten) gewonnen. Das Chromogen, welches Indigo liefert, kommt noch in vielen anderen Pflanzen vor, wie im Färberoleander (Nerium tinctorium), im Farbenknöterich (Polygonum tinctorium), in der Waidpflanze (Isatis tinctoria), einer zweijährigen Pflanze, die im Mittelalter vor Einfuhr des Indigo nach Europa zum Blaufärben verwendet und in vielen Gegenden Europa's, hauptsächlich in Thüringen bei Erfurt, Gotha, dann am Rhein, am Main, im südlichen Frankreich, in Italien in grosser Ausdehnung angebaut wurde. Heutzutage werden die Blätter der Waidpflanze nur noch zur Herstellung der sog. Waidküpe in der Indigofärberei verwendet, weshalb der Waidbau nur noch an wenigen Orten in Thüringen, Böhmen, Ungarn betrieben wird.

Der Indigo findet sich im Safte dieser Pflanzen nicht schon fertig gebildet, sondern entsteht erst durch Gährung, wahrscheinlich aus dem im Safte gelöst enthaltenen ungefärbten Glycoside Indican, welches beim Kochen mit verdünnten Säuren oder durch Einwirkung von Fermenten in einen zuckerähnlichen Körper (Indigglucin) und in Indigblau gespalten wird.[1])

Man gewinnt den Indigo in Indien auf folgende Weise: Die in Blüthe stehenden Pflanzen werden abgeschnitten, mit Wasser übergossen und einige Zeit (10—15 Stunden) stehen gelassen, wobei Gährung eintritt und eine grünlichgelbe Lösung entsteht. Diese Flüssigkeit wird dann in flache Holzgefässe gegossen und durch Schlagen mit Ruthen oder durch eingesetzte Schaufelräder mit möglichst viel atmosphärischer Luft, resp. Sauerstoff in Berührung gebracht, wodurch sie sich sehr bald blau färbt; der gebildete, in Wasser unlösliche Indigo setzt sich als blaues Pulver am Boden der Gefässe nieder.[2]) Der blaue Niederschlag wird in Tücher geschlagen, abgeseiht, in würfelförmige Stücke zerschnitten und getrocknet.

Der käufliche Indigo besitzt eine tiefblaue Farbe, hat einen matten erdigen Bruch, nimmt beim Glätten oder Reiben mit einem harten Körper einen glänzenden kupferrothen Strich an, und verbrennt an der Luft erhitzt mit Flamme (Unterschied von Berlinerblau). Die besten Sorten sind so leicht, dass sie auf dem Wasser schwimmen.

---

[1]) Indican ist zuweilen auch im Harn des Menschen und der Säugethiere, dann in der Milch enthalten. Die Umwandlung desselben in Indigblau ist die Ursache, dass sich bei der Fäulniss des Harns häufig ein blaues Häutchen oder blau gefärbte Sedimente bilden, oder dass sich die Milch beim Stehen an der Luft blau färbt.

[2]) Durch die Gährung wird das in der Indigopflanze enthaltene Indican in Indigblau und einen zuckerähnlichen Körper zersetzt; letzterer geht dann unter Kohlensäureentwicklung in geistige Gährung über, aus der später Milchsäure- und Buttersäuregährung wird. Hierbei bildet sich Wasserstoffgas, welches zum Theil entweicht, zum Theil aber auch das Indigblau durch Reduktion in Indigweiss überführt, das durch den Sauerstoff der Luft wieder in Indigblau umgewandelt wird.

Er enthält verschiedene organische Substanzen: Indigoleim, Indigbraun, Indigroth und Indigblau, aber nur das Indigblau bildet den färbenden Bestandtheil und ertheilt dem Indigo seinen technischen Werth. Der Gehalt an Indigblau wechselt von 20 bis 80 %.

Das Indigblau, C_8H_5NO, kann aus dem Indigo durch vorsichtige Sublimation in dunkelblauen Krystallen, oder durch Behandeln mit reducirenden Substanzen (Eisenvitriol oder alkalischer Traubenzuckerlösung) gewonnen werden.

Erhitzt man Indigo in einem Glaskolben, so entwickeln sich purpurrothe Dämpfe, die sich im oberen kälteren Theile in Form dunkelblauer Nadeln condensiren und aus reinem Indigblau bestehen.

Indigblau bildet entweder ein dunkelblaues amorphes Pulver oder, durch Sublimation gewonnen, dunkelblaue, metallglänzende Nadeln; es ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und verdünnten Alkalien, löst sich aber in concentrirter Schwefelsäure auf. Uebergiesst man 1 Theil gepulverten Indigo mit 15 Theilen rauchender oder concentrirter englischer Schwefelsäure, so löst sich das Indigblau mit schöner dunkelblauer Farbe auf, wobei sich Indigoschwefelsäure[1]) (Indigodisulfosäure), $C_8H_4NO.SO_3H$ bildet. Verdünnt man diese Lösung mit Wasser und setzt Kaliumacetat hinzu, so bildet sich ein blauer amorpher Niederschlag, der aus einer Verbindung des Kaliums mit Indigoschwefelsäure, $C_8H_4NO.SO_3K$, besteht und im Handel als Indigocarmin (blauer Carmin) vorkommt.[2]) Durch Chlor und freie Salpetersäure, Chlorsäure, Kaliumpermanganat u. dgl. wird das Indigblau durch Oxydation zersetzt. Erwärmt man verdünnte Salpetersäure mit fein zerriebenem Indigo oder mit Indigolösung, so verschwindet die blaue Farbe und die Flüssigkeit färbt sich braun- oder gelbroth, indem sich ein Oxydationsprodukt des Indigblaus, das Isatin, $C_8H_5NO_2$, bildet, welches aus dem Indigblau nach der Gleichung: $C_8H_5NO + O = C_8H_5NO_2$ entsteht.[3])

Reducirende Substanzen verwandeln das Indigblau in Indigweiss,

---

[1]) Zerreibt man einige Gramme guten Indigs möglichst fein und setzt demselben langsam unter Umrühren und in kleinen Portionen 4 bis 6 Theile rauchende Schwefelsäure (sächsisches Vitriolöl) zu, bedeckt das Gefäss und lässt es 1—2 Tage stehen, giesst dann seinen Inhalt in die 20fache Menge Wasser und filtrirt, so erhält man Indigolösung, sog. Indigotinktur, die in der analyt. Chemie zur Erkennung freier Salpetersäure und freien Chlors angewendet wird.

[2]) Neublau oder Waschblau ist durch Indigo blaugefärbtes Stärkmehl.

[3]) Bei Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Indigo und andere organische Substanzen wie Anilin, Seide, Leder, Wolle, Haut etc. bildet sich Pikrinsäure (S. 382).

C_8H_6NO, das durch weitere Reduction in Indol, C_8H_7N, übergeht. Lässt man z. B. Eisenvitriol (Ferrosulfat) oder Traubenzucker in alkalischer Lösung auf Indigblau einwirken, so nimmt der Traubenzucker oder der Eisenvitriol Oxygen aus dem Wasser auf, der Wasserstoff desselben vereinigt sich mit dem Indigblau und verwandelt es in Indigweiss, C_8H_6NO,[1]), das sich in alkalischen Flüssigkeiten mit gelblicher Farbe löst, an der Luft aber durch Oxydation unter Austritt von Wasserstoff schnell wieder in Indigblau übergeht. Man benutzt diese Eigenschaft, um aus käuflichem Indigo das Indigblau rein darzustellen. Auch die Bereitung der sog. Indigküpe in Färbereien gründet sich auf dieses Verhalten.

Fein zerstossener Indigo (3 Thl.) wird mit Wasser (400 Thl.) übergossen, Aetzkalk (6 Thl.) und Ferrosulfat (4 Thl.) hinzugefügt und in einer gut verschliessbaren Flasche unter häufigem Umschütteln bis zum Verschwinden der blauen Farbe stehen gelassen. Das zu färbende Zeug (Wolle, Baumwolle, Seide) wird dann in die klare gelbliche Lösung (von Indigweiss) eingetaucht und an die Luft gehängt, wodurch es sich blau färbt, indem das Indigweiss zu Indigblau oxydirt wird, welches sich in den Gewebefasern niederschlägt.

Das Färben wollener Zeuge geschieht auch durch Eintauchen derselben in die wässerige Lösung der Indigdisulfosäure (Sächsischblau-Färberei).

Künstliche Bereitung von Indigblau.

Obgleich die chemische Constitution des Indigblaus noch nicht soweit erforscht ist, dass man eine Strukturformel für dasselbe aufstellen könnte, so lassen doch seine Zersetzungsprodukte keinen Zweifel darüber, dass dieser Körper zur Klasse der aromatischen Verbindungen gehört. Den gemeinsamen Kern oder die Muttersubstanz aller Verbindungen der Indigogruppe bildet das

Indol, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\N\end{matrix}\right\rangle CH$.

Nach einer langen Reihe systematisch durchgeführter Untersuchungen ist es kürzlich Herrn Prof. A. Baeyer in München gelungen, auf synthetischem Wege aus Derivaten der Zimmtsäure Indigblau künstlich darzustellen, das mit dem natürlichen in jeder Beziehung identisch ist.[2])

Schon früher (S. 397) wurde erwähnt, dass die Orthonitrozimmtsäure in sehr naher Beziehung zum Indigblau steht, und dass erstere durch Abspaltung von Kohlensäure und Wasser in Indigblau übergeht.

Diese Ueberführung der Orthonitrozimmtsäure, $C_9H_7NO_4$, in Indigblau, C_8H_5NO, gelang A. Baeyer auf einem Umwege, indem er die Orthonitrozimmtsäure zunächst mit Brom verbunden und in Orthonitrozimmtsäuredibromid, $C_9H_7NO_4Br_2$, verwandelt hat, welche durch Einwirkung von kaustischen

---

[1]) $\underset{\text{Indigblau}}{C_8H_5NO} + H = \underset{\text{Indigweiss.}}{C_8H_6NO}$

[2]) Berichte d. d. chem. Gesell. 13. Jahrg. (1881), S. 2254.

Alkali in Orthonitrophenylpropiolsäure. $C_9H_5(NO_2)O_2$ übergeht. Diese [illegible] durch Reduktion mittelst eines Gemisches von Alkali und Traubenzucker in Indigblau C_4H_5NO.

Die Zimmtsäure, welche das Rohmaterial für den künstlichen Indigo bildet, erhält man aus Essigsäure und Bittermandelöl nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Bittermandelöl}}{C_4H_5.COH} + \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3.COOH} = \underset{\text{Zimmtsäure}}{C_6H_5.C_2H_2.COOH} - \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Durch Behandeln mit concentrirter Salpetersäure wird die Zimmtsäure in Nitrozimmtsäure (Orthonitrozimmtsäure) umgewandelt (S. 397):

$$\underset{\text{Zimmtsäure}}{C_9H_8O_2} + \underset{\text{Salpetersäure}}{NO_2OH} = \underset{\text{Orthonitrozimmtsäure.}}{C_9H_7(NO_2)O_2} + H_2O$$

Das Bittermandelöl zur Bereitung der Zimmtsäure lässt sich leicht aus Toluol, $C_6H_5.CH_3$, einem Kohlenwasserstoff des Steinkohlentheers (S. 377) darstellen. Da mithin Toluol den Ausgangspunkt für die Bereitung des künstlichen Indigo bildet, so kann dieser zu den Theerfarbstoffen gezählt werden.

Die Darstellungsweise des künstlichen Indigo auf diesem Wege ist aber noch so kostspielig, dass er mit dem natürlichen Indigo nicht concurriren kann. Die hohen Produktionskosten rühren hauptsächlich davon her, dass bei der Bereitung der Orthonitrozimmtsäure aus Zimmtsäure eine beträchtliche Menge einer zweiten isomeren Säure (die Paranitrozimmtsäure) entsteht, welche für die Indigobildung werthlos ist.

Die badische Anilin- und Sodafabrik in Mannheim ist gegenwärtig damit beschäftigt, den künstlichen Indigo technisch verwendbar zu machen. Erst wenn es derselben gelungen ist, denselben zu billigerem Preise darzustellen, was durch eine wohlfeilere Bereitungsweise der Nitrozimmtsäure oder durch Ersatz derselben durch ein billigeres Präparat erzielt werden könnte, wird er als Ersatzmittel für natürlichen Indigo, dessen Durchschnittspreis 15 Mark pro Kilogramm kaum übersteigt, Verwendung finden können. Welche grosse volkswirthschaftliche Bedeutung dies hätte, geht daraus hervor, dass die jährliche Produktion Britisch-Indiens an Indigo ungefähr 5 Millionen Kilogramm beträgt und einen Durchschnittswerth von mindestens 70 Millionen Mark repräsentirt. Ein grosser Theil dieses Produkts wird im Deutschen Reiche verbraucht.

9. Flechtenfarben.

Die an Felsen, Mauern, Baumrinden, alten Bretterwänden wachsenden Flechten enthalten chlorophyllhaltige Zellen, die grün und sichtbar werden, wenn die äussere Rindenschicht durch Regen nass und durch Wassereinsaugung durchsichtig wird.

Besonders üppig wachsen die Flechten in der feuchten Atmosphäre des Nordens, im Gebirge, in der Nähe der Meere, an Meeresklippen und Felsvorsprüngen, auf Felseninseln und an anderen Orten mit feuchter Luft.

Aus vielen unansehnlichen grauen Flechten lassen sich sehr schöne lebhafte rothe, violete oder blaue Farben (Flechtenfarben) darstellen. Schon die Römer und Griechen benutzten verschiedene Flechten zum Roth- und Violetfärben. Mit dem Verfalle der Künste und Wissenschaften ging auch die Kenntniss der Färberflechten für mehrere Jahrhunderte verloren. Erst im Beginn des 13. Jahrhunderts wurde in Italien die färbende Eigenschaft gewisser Flechten von Neuem von einem Florentiner deutscher Abkunft, Namens Friedrich oder Frederigo, wieder entdeckt, der sich dadurch grosse Reichthümer erworben haben soll. Mit dem Beginne des 15. Jahrhunderts verbreitete sich diese Industrie auch in den übrigen europäischen Ländern.

Schon seit langer Zeit werden aus Flechten drei Farbmaterialien dargestellt, zwei rothe Farbstoffe: die Orseille und der Persio, und eine bekannte blaue Farbe: Lakmus.

Zur Gewinnung dieser Farbstoffe eignen sich sehr verschiedene Flechten der Gattungen Roccella, Lecanora, Evernia, Parmelia, Pertusaria u. s. w. Die meisten Farbstoffe liefern Roccella tinctoria und Roccella fuciformis. Diese Farbflechten finden sich an Küstenfelsen des mittelländischen und atlantischen Oceans, auf den azorischen und kanarischen Inseln, am Cap der guten Hoffnung, in Ostindien, Süd- und Centralamerika, an den Westküsten Europas (Schweden, Schottland, Irland), in den Pyrenäen, im südlichen Frankreich (Auvergne); geringere Sorten der Färberflechten kommen auch auf der Rhön und im Vogelsgebirge vor.

In den Flechten finden sich die Farbstoffe nicht schon fertig gebildet, sondern sie enthalten verschiedene schwache, aromatische Säuren (sog. Flechtensäuren), die unter gewissen Umständen in die Flechtenfarbstoffe übergehen. Die wichtigsten Flechtensäuren sind:

Die Orsellsäure oder Lecanorsäure ($C_{16}H_{14}O_7$), in verschiedenen, den Gattungen Roccella, Lecanora und Variolaria angehörenden Flechten;

die Erythrinsäure oder das Erythrin ($C_{20}H_{22}O_{10}$) in Roccella fuciformis, vielleicht auch in einigen Lecanora-Arten;

die Roccellsäure ($C_{17}H_{32}O_4$), neben Erythrinsäure in Roccella-Arten;

die Evernsäure ($C_{17}H_{16}O_7$) in Flechten der Gattung Evernia;

die Vulpinsäure ($C_{19}H_{14}O_5$) in der Flechte Cetraria vulpinia;

die Usninsäure ($C_{18}H_{18}O_7$) in den Usnea-Arten.

Sowohl durch trockene Destillation, als durch Kochen mit Alkalien oder alkalischen Erden (Kalk, Baryt) zersetzen sich diese farblosen, krystallisirbaren Flechtensäuren und spalten sich in Kohlensäure (CO_2) und Orcin ($C_7H_8O_2$), das durch Einwirkung von Ammoniak und Luft in Orceïn, einen rothen Farbstoff, übergeht, der den Hauptbestandtheil der käuflichen Orseille und des Persio bildet (S. 387).

Die Orseille wird aus oben genannten Flechten vorzüglich im südlichen Frankreich (in der Auvergne), dann in Paris und London durch mehrwöchentliche Gährung unter Zusatz von reinem oder kohlensaurem Ammoniak (früher durch Behandeln mit faulem Urin und Kalk) gewonnen. Durch die Gährung werden unter Mithülfe der ammoniakalischen Flüssigkeit zunächst die Flechtensäuren in Orcin gespalten und dieses in Berührung mit Ammoniak und Luft in Orceïn, den wesentlichsten färbenden Bestandtheil der Orseille, umgewandelt.

Die Orseille kommt als röthlich-violeter Teig von veilchenartigem Geruch oder als Flüssigkeit (Orseilleextrakt) in den Handel. Persio unterscheidet sich von Orseille nur dadurch, dass er ein trocknes, violetes Pulver bildet. Die Fabrikation desselben ist besonders in Schottland und England heimisch, geschieht aber auch in Schweden und Nordamerika in derselben Weise, wie die der Orseille.

Man verwendet beide Substanzen in der Seiden- und Tuchfärberei; durch die Anilinfarben werden sie mehr und verdrängt.

Lakmus, ein blauer im Handel in Form kleiner matter Würfel vorkommender Farbstoff, wird in Holland aus denselben Flechten bereitet, die zur Darstellung der Orseille und des Persio dienen. Die gemahlene Flechte wird mit wässerigem Ammoniak (oder mit Harn) übergossen, später Pottasche und Kalk zugemischt und das Gemenge einige Wochen der Gährung überlassen, wobei es zuerst eine rothe und erst später die blaue Farbe annimmt. Der blaue Teig wird hierauf mit Kreide oder Gyps gemengt (um sein Gewicht zu vermehren), in kleine viereckige Stücke geformt und getrocknet.

Lässt man Ammoniak und Luft allein auf die gährende Färberflechten einwirken, so bildet sich Orceïn, der rothe Flechtenfarbstoff der Orseille und des Persio; wird aber noch Kaliumcarbonat hinzugefügt, so ist das Produkt der Gährung nicht mehr roth oder violet, sondern blau.

Es scheint, dass der Farbstoff des Lakmus durch Oxydation aus dem Orceïn entsteht. Man nennt dieses Oxydationsprodukt Azolitmin ($C_7H_7NO_4$).

$$\underset{\text{Orceïn}}{C_7H_7NO_3} + O = \underset{\text{Azolitmin.}}{C_7H_7NO_4}$$

Azolitmin ist ein dunkelbraunrother amorpher Körper, der von Alkalien mit blauer Farbe gelöst wird.

Lakmus löst sich in Wasser mit Hinterlassung eines nicht unbedeutenden Rückstandes auf (Lakmustinktur). Die erhaltene Lösung ist violetblau und wird durch Alkalien blau, durch Säuren roth gefärbt; gelöste basische Körper (Alkalien, alkalische Erden etc.) stellen die blaue Farbe

des gerötheten Lakmus wieder her. Man verwendet deshalb Lakmus in der analytischen Chemie zur Bereitung des blauen und rothen Lakmuspapieres. Das blaue dient zur Entdeckung freier Säuren, das rothe zur Erkennung basischer Körper.

10. Algenfarbstoffe.

Die in Wasser lebenden Algen enthalten in ihren Zellen neben grünem Chlorophyll oft noch einen rothen oder blauen, gelben oder braunen Farbstoff.

In vielen Süsswasseralgen findet sich ein blauer, in Wasser löslicher Farbstoff (Phycocyan), der noch von einem gelben Pigment, dem Phycoxanthin, begleitet sein soll.

Die in allen Meeren vorkommenden Blüthentangen (Florideen) enthalten einen rothen Farbstoff (Phycoërythrin), der an Protoplasma gebunden ist, ähnlich wie Chlorophyll meistens in Körnern vorkommt oder auch in Wasser löslich ist.

Dieser Farbstoff verdeckt in den Zellen das gleichzeitig vorhandene Chlorophyll so vollständig, dass diese Algen gewöhnlich eine lebhaft rothe Färbung zeigen. Durch Kali und Ammoniak wird dieser Farbstoff blass olivengrünlich, fast farblos; Säuren stellen die rothe Farbe wieder her.

Beim Trocknen an Licht und Luft entfärbt sich das Phycoërythrin, wodurch die Pflanzen ein mehr oder weniger grünes Aussehen erhalten. Man beobachtet dies häufig an Exemplaren, die an den Strand des Meeres geworfen wurden.

Die Ledertangen (Fucoideen), Seegewächse von gelblicher oder brauner Farbe, enthalten neben Chlorophyll noch einen braungelben Farbstoff, der sich in Alkohol noch leichter löst, als das Blattgrün.

Alle diese Algenfarbstoffe sind wahrscheinlich nur Chlorophyll-Modificationen; zur Gewinnung von Farbstoffen eignen sie sich nicht.

B. Die stickstoffhaltigen Erzeugnisse der Pflanzen.

Erste Gruppe:

Pflanzenbasen oder Pflanzenalkaloide.

Schon seit langer Zeit kennt man die heilkräftigen oder giftigen Eigenschaften vieler Pflanzen; aber erst zu Anfang dieses Jahrhunderts ist es der chemischen Forschung gelungen, nachzuweisen, dass das wirksame Princip der Giftpflanzen und die Heilkraft vieler Pflanzen von gewissen stickstoffhaltigen organischen Verbindungen herrühren, welche den Gegen-

satz zu den Pflanzensäuren bilden und den Namen **Pflanzenbasen** oder **Alkaloide** (alkaliähnliche Stoffe) erhalten haben, weil sie alkalisch reagiren (geröthetes Lakmus blau färben), in ihrem chemischen Verhalten grosse Aehnlichkeit mit Ammoniak haben und gleich diesem und anderen Alkalien die Fähigkeit besitzen, sowohl mit unorganischen als mit organischen Säuren sich zu verbinden und krystallisirbare Salze zu erzeugen.

Die erste Pflanzenbase wurde von **Seguin** und **Derosne** in Paris und fast gleichzeitig vom deutschen Apotheker **Sertürner** zu Eimbeck um das Jahr 1804 entdeckt, welche aus dem Opium eine krystallisirte Substanz isolirten, die alkalische Eigenschaften besass. Aber erst 1817 hat Sertürner mit aller Bestimmtheit erkannt, dass der aus dem Opium abgeschiedene krystallisirbare Körper eine wahre, dem Ammoniak sich anschliessende Base sei, die er **Morphin** nannte, weil das Opium seine narkotische Wirkungen diesem Stoffe verdankt. Da man früher der Ansicht war, die Pflanzen enthielten nur Säuren oder neutrale indifferente Substanzen, so erweckte diese Entdeckung das allgemeinste Interesse, um so mehr, als man einsah, dass wenn das Morphin, wie Sertürner gleichfalls gefunden hatte, die medicinischen Wirkungen des Opiums in potenzirtem Grade hervorzubringen vermöge, auch in anderen stark wirkenden Pflanzen isolirbare Stoffe existiren könnten, die gewissermassen die Träger ihrer heilkräftigen Eigenschaften wären. Schon in den nächsten Jahren wurden solche vegetabilische Substanzen entdeckt, und nach kaum $1^1/_2$ Decennien war bereits eine ganze Reihe der wichtigsten Alkaloide aufgefunden und untersucht worden. Bereits im Jahre 1817 wurde das Narcotin entdeckt, 1818 das Strychnin, 1819 und 1820 das Veratrin, Brucin, Piperin, Chinin, Cinchonin, Solanin und Caffeïn, 1827 das Coniin, 1828 das Nicotin, 1833 das Atropin, Aconitin und Hyoscyamin. Seit dieser Zeit brachte fast jedes Jahr neue Entdeckungen von Pflanzenbasen. Die Zahl der gegenwärtig bekannten dürfte über 100 betragen.[1])

Vorkommen der Pflanzenbasen. Die Alkaloide kommen im Safte der Pflanzen nicht frei, sondern an organische Säuren (Aepfelsäure, Gerbsäure etc.) gebunden, also in Form von Salzen vor, jedoch in so geringer Menge, dass man zu ihrer Darstellung sehr beträchtliche Quantitäten der betreffenden Pflanzen oder Pflanzentheile verwenden muss.

Man findet sie aber keineswegs in allen Gewächsen, sondern nur in gewissen Pflanzen; namentlich zeichnen sich einige Pflanzenfamilien, wie die Solaneen, Apocyneen, Papaveraceen, Rubiaceen, Cinchonaceen, Ranunculaceen durch häufige Bildung von Alkaloiden aus. Mit Ausnahme des Tabaks, der Runkelrüben und der Lupinenkörner konnten bis jetzt weder in den landwirthschaftlichen Culturpflanzen noch in unseren einheimischen Waldbäumen Alkaloide nachgewiesen werden.

Am häufigsten treten sie in Früchten und Samen auf, doch findet man

---

[1]) A. und Th. Husemann, die Pflanzenstoffe. Berlin, 1871, bei Jul. Springer.

sie auch in Blättern, Stengeln, Wurzeln und in der Rinde gewisser ausländischer Bäume.

Wie die Alkaloide in den Pflanzen erzeugt werden, ist noch gänzlich unbekannt, jedenfalls können sie nur unter Mitwirkung von Ammoniak gebildet werden. Dass das Sonnenlicht dabei eine gewisse Rolle spielt, lässt sich daraus schliessen, dass die tropischen Cinchona-Arten in unseren lichtarmen Gewächshäusern fast gar keine Alkaloide (Chinin etc.) erzeugen, und dass der Schierling, der bei uns Coniin enthält, in Schottland keins hervorbringt.

Eine besondere physiologische Bedeutung scheinen die Alkaloide für die Pflanzen nicht zu haben; denn wenn sie auch fehlen, können doch alle übrigen Functionen ungehindert stattfinden.

Abscheidung der Alkaloide aus Pflanzentheilen. Die Methoden zur Isolirung und Reindarstellung der Alkaloide aus vegetabilischen Substanzen sind verschieden, je nachdem sie in höherer Temperatur sich zersetzen oder ohne Zersetzung sich verflüchtigen lassen.

Die flüchtigen Pflanzenbasen (wie Coniin, Nicotin u. a.) lassen sich am einfachsten dadurch abscheiden, dass man die zerkleinerten Pflanzentheile nach Zusatz von Natron- oder Kalkhydrat und der erforderlichen Menge Wassers der Destillation unterwirft, wobei sie mit den Wasserdämpfen in die Vorlage übergehen.

Das Destillat wird dann mit Schwefelsäure neutralisirt, zur Syrupconsistenz verdunstet und mit Aetherweingeist geschüttelt. Dieser löst das schwefelsaure Salz der Pflanzenbase, welches dann nach dem Verdunsten des Lösungsmittels mit concentrirter Kalilauge in einem Strome von Wasserstoffgas destillirt wird.

Behufs Abscheidung der nicht oder schwerflüchtigen Pflanzenbasen werden in der Regel die zerkleinerten Vegetabilien mit angesäuertem Wasser (sehr verdünnter Salz- oder Schwefelsäure) ausgezogen, aus der abgedampften concentrirten Lösung die Pflanzenbase durch Zusatz einer stärkeren Base (Kali- oder Natronlauge, Kalkmilch) niedergeschlagen und durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt.

Allgemeiner Charakter der Pflanzenbasen. Die meisten Pflanzenbasen bilden im reinen Zustande weisse, feste, krystallisirbare, geruchlose, nicht flüchtige Substanzen; nur wenige (Coniin, Nicotin, Sparteïn) sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und destillirbar; diese besitzen zugleich einen starken, widerlichen, oft betäubenden Geruch, der auch an den Pflanzen wahrzunehmen ist, in denen sie vorkommen (Schierling, frische Tabaksblätter) und der beim Behandeln derselben mit Kalilauge noch mehr hervortritt.

Die meisten Alkaloide besitzen einen intensiv bitteren Geschmack; die überwiegende Mehrzahl ist in Wasser unlöslich oder schwer löslich, aber leicht löslich in Alkohol, die meisten lösen sich auch in Aether, Benzol, Chloroform und Amylalkohol auf. Ihre Lösungen reagiren alkalisch; schüttelt man letztere mit Thierkohle tüchtig und wiederholt, so werden ihr die gelösten Alkaloide mehr oder weniger entzogen.

Die meisten Pflanzenalkaloide lenken in ihren Lösungen den polarisirten Lichtstrahl nach links ab, einige, wie das Cinchonin, auch rechts. Sie unterscheiden sich dadurch von den künstlichen organischen Basen, denen die Eigenschaft der Circularpolarisation abgeht.

Erkennungsmittel für Pflanzenbasen.

Alle Pflanzenbasen verbinden sich mit Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure,[1]) Phosphorwolframsäure und bilden damit schwer lösliche Salze; mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid, Kaliumquecksilberjodid (Auflösung von Jodquecksilber in Jodkalium) erzeugen sie schwer lösliche Doppelhaloidsalze, was für die Erkennung derselben von Bedeutung ist. Aus diesen Niederschlägen können durch Alkalien die Alkaloide wieder freigemacht und durch Schütteln mit Aether, Benzol etc. ausgezogen werden.

Genannte Körper, vorzugsweise aber Phosphormolybdänsäure oder Phosphorwolframsäure, sind ausgezeichnete Mittel, um gelöste Pflanzenbasen aus Flüssigkeiten niederzuschlagen und von anderen stickstoffhaltigen Körpern zu trennen.

Oft versetzt man den Auszug zuerst mit basisch essigsaurem Blei (Bleiessig), um fremde Stoffe (Farbstoffe, Gerbsäuren etc.) auszufällen, entfernt aus der filtrirten Flüssigkeit das gelöste Blei mit Schwefelwasserstoff, und fällt erst dann das Alkaloid, indem man die betreffende filtrirte Lösung mit einer genügenden Menge des Fällungsmittels versetzt. Nach einiger Zeit sammelt man den ausgeschiedenen Niederschlag, wäscht mit Wasser etwas aus und trocknet ihn. Derselbe lässt sich auch zur Stickstoffbestimmung (mittelst der Elementar-Analyse) verwenden. Aus dem Stickstoffgehalt kann man die Quantität der Pflanzenbase berechnen, wenn die Zusammensetzung des betreffenden Alkaloids bekannt ist.

Die charakteristischen Erkennungsmittel für die einzelnen Pflanzenbasen werden wir bei der speciellen Beschreibung derselben kennen lernen.

In säurehaltigem Wasser lösen sich die Alkaloide leicht auf, weil sie

---

[1]) Phosphormolybdänsäure wird erhalten durch Fällen von molybdänsaurem Ammonium mit phosphorsaurem Natrum, Auflösen des gut ausgewaschenen Niederschlags in heissem kohlensaurem Natrium, Verdunsten und Glühen des Rückstandes mit etwas Salpetersäure. Die zurückbleibende Salzmasse wird mit 10 Theilen Wasser erwärmt, Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction hinzugesetzt und filtrirt.

Nähere Angaben über die Bereitung und die richtige Verwendung der Phosphormolybdänsäure finden sich in den Annalen der Chemie u. Pharm., 104. Bd., S. 45.

mit Säuren leicht lösliche Salze bilden, welche den bitteren Geschmack der freien Basen besitzen. Die freien Alkaloide unterscheiden sich von ihren Salzen wesentlich dadurch, dass erstere in Wasser schwer oder unlöslich sind, dagegen in Aether und Chloroform sich leicht lösen, während die Salze der Alkaloide von Aether, Chloroform und Benzol nicht, aber von Wasser (namentlich bei Ueberschuss von Säure) leicht gelöst werden. Alkalien (Ammoniak, Kali- oder Natronlauge) zersetzen die Alkaloidsalze sehr leicht, indem sie sich mit den Säuren verbinden und das Alkaloid frei machen. Setzt man daher zu einem Alkaloidsalz Natron- oder Kalilauge, so kann man durch Schütteln mit Aether das Alkaloid wieder ausziehen und durch Verdunsten der Lösung abscheiden.

Physiologische Wirkungen der Alkaloide auf den thierischen Organismus.

Eine ziemlich grosse Anzahl von Alkaloiden sind äusserst starke Gifte (Pflanzengifte) und wirken mehr oder weniger heftig auf das Nervensystem (namentlich auf das Gehirn und Rückenmark) ein; in geringen Gaben gehören aber mehrere zu den kräftigsten Heilmitteln, wie Chinin, Cinchonin, Morphin, Strychnin, Atropin, und werden in der Medicin häufig verwendet. Wegen ihrer intensiven giftigen Wirkung sind manche (wie Morphin, Nicotin, Coniin, Strychnin, Atropin) schon zu verbrecherischen Zwecken benutzt worden, oder haben durch unabsichtlichen Genuss von Giftpflanzen schon manches Leben vernichtet.

In solchen Vergiftungsfällen ist es dringend geboten, durch Kitzeln des Zäpfchens, durch Trinken lauwarmen Wassers oder Baumöls, durch Trinken einer Kochsalzlösung (1—2 Esslöffel Salz auf $^1/_2$ l Wasser) oder durch ein Brechmittel so schnell wie möglich Erbrechen herbeizuführen, wenn nicht durch eine Magenpumpe das Gift rasch entfernt werden kann. Als Gegenmittel ist eine Gerbsäurelösung, oder wenn diese nicht zur Hand ist, eine Abkochung von Eichen- oder Weidenrinde, von gebranntem oder ungebranntem Kaffee zum Trinken zu geben, damit das giftige Alkaloid vor seiner Aufnahme in das Blut in ein schwer lösliches gerbsaures Salz verwandelt wird.

Obgleich für die meisten giftigen Alkaloide sehr charakteristische Reaktionen bekannt sind, so ist doch ihre Erkennung bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen in der Regel sehr schwierig, weil es schwer hält, höchst geringe Mengen derselben aus Speisen, Mageninhalt u. s. w. in möglichst reinem Zustande abzuscheiden, was zumal nach Verfluss einiger Zeit oft unmöglich ist. Für manche Alkaloide, z. B. für Aconitin, Hyoscyamin u. a. fehlt es noch an specifischen Erkennungsmitteln.

Zersetzungen der Pflanzenbasen.

Viele Pflanzenbasen spalten sich durch Kochen mit wässerigen Alkalien oder mit verdünnten Säuren unter Aufnahme der Elemente des Wassers in eine stickstoffhaltige Base und in eine stickstofffreie Säure. So

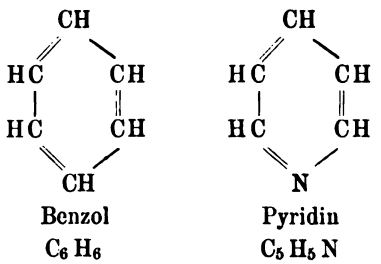
liefert Piperin durch Zersetzung Piperidin und Piperinsäure, Atropin und das mit demselben isomere Hyoscyamin zerfällt in Tropin und Tropasäure,[1]) das Sinapin in Sinkalin und Sinapinsäure. Die Säuren, welche durch Spaltung der Alkaloide entstehen, gehören fast immer der aromatischen Reihe an und stehen in nächster Beziehung zur Protocatechusäure.

Weitere wichtige Aufschlüsse über die Natur der Pflanzenbasen geben die Oxydationsprodukte, welche die Alkaloide beim Behandeln mit concentrirter Salpetersäure oder mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure geben. Mehrere Alkaloide wurden deshalb in den letzten Jahren von verschiedenen Chemikern in dieser Richtung der Untersuchung unterworfen, was zu dem für die Natur der Alkaloide bedeutungsvollen Resultate führte, dass viele derselben (Nicotin, Chinin, Cinchonin Chinidin, Narcotin, Piperin, Berberin) als Oxydationsprodukt Pyridincarbonsäure ($C_5H_4N.COOH$) liefern, welche bei der Destillation ihres Kalksalzes 1 Mol. CO_2 verliert und in Pyridin (C_5H_5N) übergeht:

$$\underset{\text{Pyridincarbonsäure}}{C_5H_4N.COOH} + \underset{\text{Kalk}}{CaO} = \underset{\text{Calcium-carbonat.}}{CaCO_3} + \underset{\text{Pyridin.}}{C_5H_5N}$$

Pyridin ist eine sauerstofffreie starke organische Base, die eine farblose Flüssigkeit von scharfem Geruch bildet und in Wasser leicht löslich ist. Sie entsteht durch trockene Destillation stickstoffhaltiger organischer Verbindungen, findet sich daher im Steinkohlentheeröl und besonders im Knochenöl (Knochentheer), das durch Destillation von Knochen gewonnen wird.

Den neuesten Forschungen zufolge ist Pyridin seiner Constitution nach ein Benzol, in dem eine CH-Gruppe durch Stickstoff (N) ersetzt ist, was ein Blick auf die nachstehenden Strukturformeln erkennen lässt:



Benzol C_6H_6 Pyridin C_5H_5N

Elementare Zusammensetzung der Pflanzenbasen. Sämmtliche Alkaloide zeichnen sich durch beträchtlichen Stickstoffgehalt aus, ferner sind sie reich an Kohlenstoff, aber arm an Sauerstoff. Die flüchtigen

[1]) Vor Kurzem ist es A. Ladenburg gelungen, das Atropin aus seinen Spaltungsprodukten wieder aufzubauen, indem er tropasaures Tropin längere Zeit mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmte. (Berl. Ber. 1879, S. 779, 941.) Derselbe Forscher hat auf dieselbe Weise Hyoscyamin indirekt in Atropin überführen können. (Berl. Ber. 1880, S. 104, 254 ff.)

Pflanzenbasen (Coniin, Nicotin, Sparteïn) sind sauerstofffrei und bestehen nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff. [1])

Es gibt eine grosse Zahl künstlich dargestellter Alkaloide, die in der Natur nicht vorkommen, ihrer Constitution nach aber zweifellos Ammoniakderivate, d. h. Abkömmlinge (Substitutionsprodukte) des Ammoniaks sind. Werden im Ammoniak (NH_3) ein, zwei oder alle 3 Wasserstoffatome durch Alkoholradicale (Kohlenwasserstoffe) ersetzt, so erhält man zahlreiche organische Basen, die man Amine (Aminbasen) nennt, und die sich dem Ammoniak sehr ähnlich verhalten (S. 125). Gleich dem Ammoniak verbinden sich diese Basen mit Säuren zu Salzen.

Man kann die Amine auch als Derivate der Alkohole betrachten, aus welchen sie hervorgehen, wenn 1 Atom HO (Hydroxyl) durch NH_2, oder 2 HO durch NH oder 3 HO durch N ersetzt werden.

Man unterscheidet primäre (Amidbasen), secundäre (Imidbasen) und tertiäre Amine (Nitrilbasen), je nachdem im Ammoniakmolecül 1, 2 oder alle 3 Wasserstoffatome durch Alkoholradicale substituirt sind (S. 125). In den Amidbasen ist der Ammoniakrest NH_2 (Amid), in den Imidbasen der Ammoniakrest NH (Imid), in den Nitrilbasen der Ammoniakrest N mit Alkoholradicalen verbunden (gepaart).

Von den Aminbasen verschieden sind die Ammoniumbasen, die betrachtet werden können als Derivate des hypothetischen Ammoniumhydroxyds $NH_4.OH$, aus welchem sie entstehen, wenn die sämmtlichen 4 mit dem Stickstoff verbundenen Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt werden, z. B. $(C_2H_5)_4N.OH$ = Tetraäthylammoniumhydroxyd.

Eine andere Klasse organischer Basen, die sog. Oxybasen, bilden sich aus Alkoholen, wenn 1 Wasserstoffatom des Alkoholradicales durch die Amidgruppe NH_2 ersetzt wird. Auf diese Weise entsteht z. B. aus Aethylalkohol $C_2H_5.OH$ das Oxäthylamin $(C_2H_4.OH)NH_2$.

Auch von den Oxybasen kennt man primäre, secundäre und tertiäre:

$(C_2H_4.OH)NH_2$	$(C_2H_4.OH)_2NH$	$(C_2H_4.OH)_3N$
Oxäthylamin	Dioxyäthylamin	Trioxyäthylamin.

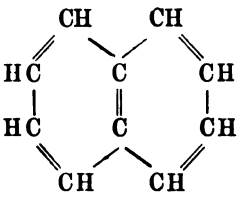
Man kennt zahlreiche künstliche organische Basen, die Substitutionsprodukte des Ammoniaks sind, und theils zur Gruppe der Amine, theils zu den Amidoderivaten gehören. Viele sauerstofffreie organische Basen bilden sich bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Stoffe und finden sich deshalb im Thieröl oder Knochentheer (durch trockene Destillation der Knochen erhalten) und im Steinkohlentheeröl. Von diesen künstlich erzeugten organischen Basen sind besonders erwähnenswerth das Anilin, $C_6H_5.NH_2$ oder Amidobenzol (S. 374) im Steinkohlentheer, das Pyridin, C_5H_5N im Knochentheer und im Steinkohlentheer, dann die mit dem Pyridin homologen Basen: Picolin, C_6H_7N, Lutidin, C_7H_9N, Collidin, $C_8H_{11}N$, Parvolin, $C_9H_{13}N$, welche zusammen die Gruppe der Pyridinbasen bilden. Es sind farblose Flüssigkeiten von eigenthümlichem, sehr stechendem Geruch.

Bei der Destillation mehrerer der natürlich vorkommenden Alkaloide (Chinin,

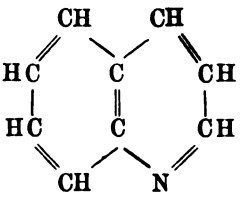
---

[1]) Auf künstlichem Wege sind organische Basen darstellbar, welche keinen Stickstoff enthalten, sondern in welchen der Stickstoff vertreten ist durch Phosphor, Arsen, Antimon (Phosphor-, Arsen-, Antimonbasen).

Cinchonin, Strychnin) mit Kalihydrat entstehen eine Anzahl sauerstofffreier, flüchtiger Basen, die sog. Chinolinbasen, welche eine homologe Reihe bilden, deren Glieder das Chinolin, C_9H_7N, das Lepidin, $C_{10}H_9N$, das Cryptidin, $C_{11}H_{11}N$ sind. Seitdem es A. Baeyer gelungen ist, das Chinolin, C_9H_7N, durch Synthese künstlich zu bereiten,[1]) gelangte man zu der Erkenntniss, dass das Chinolin seiner Constitution nach ein Naphtalin ist, in welchem die dreiwerthige Gruppe CH durch N ersetzt ist, was sich aus nachstehenden Strukturformeln ergibt:



Naphtalin
$C_{10}H_8$



Chinolin
C_9H_7N

Bei der Destillation von Codeïn und Narcotin (Basen im Opium) mit Kalilauge entsteht:

Trimethylamin, $N(CH_3)_3$, eine tertiäre Aminbase, welche in grosser Menge in der Häringslake sich findet, derselben ihren eigenthümlichen charakteristischen Geruch ertheilt und daraus durch Destillation mit Natronlauge gewonnen werden kann. Trimethylamin kommt aber auch in verschiedenen Pflanzen vor, denen sie einen der Häringslake oder faulen Fischen ähnlichen Geruch ertheilt; so z. B. dunsten die Blätter vom stinkenden Gänsefuss (Chenopodium vulvaria) fortwährend Trimethylamin aus; ferner wurde es nachgewiesen in den Blüthen des Weissdorns (Crataegus oxyacantha), der Vogelbeeren (Sorbus aucuparia) und des Birnbaumes (Pyrus communis); dann im Mutterkorn[2]) (Secale cornutum), im Brand verschiedener Getreidearten, in den Samen der Rothbuche (Fagus sylvatica, im Fliegenschwamm, im Safte der Runkelrübenblätter u. a. Pflanzen. Auch in) Flusskrebsen und Maikäfern, im Knochenöl, Steinkohlentheeröl, im Menschenharn und im Kalbsblute ist diese Base angetroffen worden.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist Trimethylamin ein farbloses, nach Häringslake riechendes, in Wasser leicht lösliches Gas, das sich unter 9° zu einer farblosen, stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit verdichtet, die durchdringend ammoniakalisch und häringsartig riecht und in Wasser und Weingeist leicht löslich ist.[3])

Beim Kochen verschiedener Pflanzenbasen, wie Caffeïn, Theobromin, Morphin, Codeïn mit concentrirter Kalilauge bildet sich

Methylamin, $CH_3.NH_2$, eine sehr starke primäre Aminbase, die nach neueren Untersuchungen von E. Schmidt in Mercurialis annua und Mercurialis

---

[1]) Ber. d. d. chem. Gesellsch., 12. Jahrg. (1880), S. 1320.

[2]) Brod oder Mehl, das Mutterkorn enthält, entwickelt beim Uebergiessen mit Kalilauge Häringsgeruch, von Trimethylamin herrührend.

[3]) Riecht irgend eine Substanz mit Kalilauge erwärmt, nach Häringslake oder nach Fischen, so darf man die Gegenwart von Trimethylamin voraussetzen.

perennis[1]) enthalten ist und mit dem von Reichardt in diesen Pflanzen (1863) entdeckten Alkaloid, dem Mercurialin, CH_5N, identisch sein soll.

Es ist ein farbloses, intensiv nach Ammoniak riechendes, brennbares Gas von stark alkalischer Reaktion, das unter 0° flüssig wird. Es ist das löslichste aller bekannten Gase, denn Wasser absorbirt davon bei 12° C. mehr als sein tausendfaches (1150faches) Volumen. Diese Lösung ist stark alkalisch und riecht wie Ammoniak.

Chemische Constitution der Pflanzenalkaloide.

Die chemische Constitution der Pflanzenbasen zu ergründen, ist ein bis in die neueste Zeit vergeblich erstrebtes Ziel der Chemiker gewesen.

Bisher standen sich vorzugsweise zwei Ansichten über die Constitution der Alkaloide gegenüber.

Gegründet auf die Thatsache, dass die Pflanzenbasen in chemischer Beziehung sich ähnlich wie Ammoniak verhalten, hat Berzelius angenommen, dass sie Ammoniak enthalten, welches in den sauerstoffhaltigen Alkaloiden mit einer aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Atomgruppe, in den sauerstofffreien Basen mit einem Kohlenwasserstoff verbunden sei.

J. v. Liebig hielt die Pflanzenbasen für Amidverbindungen, d. h. für Ammoniak, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch ein organisches Radical (Atomgruppe) vertreten ist. Seitdem man, namentlich durch die Untersuchungen von Hofmann und Wurtz (1848), zahlreiche künstliche organische Basen dargestellt hat, die zweifellos Substitutionsprodukte des Ammoniaks sind, wurden auch die meisten Pflanzenalkaloide als Ammoniakderivate, d. h. als partiell oder vollständig substituirte Ammoniake angesehen.

Von den sauerstofffreien Basen gehört das Nicotin zu den tertiären Aminbasen oder Nitrilbasen, das Coniïn zu den Imid- oder secundären Basen; von den sauerstoffhaltigen Alkaloiden ist Chinin und Strychnin ein tertiäres Amin.

Erst in den letzten Jahren sind unsere Kenntnisse über die chemische Constitution der Pflanzenalkaloide durch gleichzeitig von verschiedenen Chemikern angestellte Untersuchungen sehr wesentlich erweitert worden. Wichtige Aufschlüsse über die Natur der Pflanzenalkaloide gaben namentlich die oben erwähnten Zersetzungs- oder Spaltungsprodukte, welche mehrere Pflanzenbasen durch Einwirkung von Alkalien, verdünnten Säuren, oder durch Einwirkung von Salpetersäure und anderen Oxydationsmitteln liefern.

Nach alledem darf man das oben beschriebene Pyridin als die Muttersubstanz der meisten und wichtigsten Pflanzenalkaloide ansehen.

Wie die grosse Classe der aromatischen Körper Derivate des Benzols und höherer Kohlenwasserstoffe sind, so kann man die meisten Pflanzenbasen als Pyridin-Derivate betrachten, die sich von Pyridin in ähnlicher

---

[1]) Mercurialis perennis ist eine giftige Schuttpflanze, welche hauptsächlich in Gebirgswäldern da in grosser Menge wächst, wo Laub mit Erde untermischt zusammengefluthet ist.

Weise ableiten lassen, wie die aromatischen Substanzen vom Benzol. Für die Pflanzenalkaloide ist der Pyridinkern eben so charakteristisch, wie der Benzolkern für die aromatischen Verbindungen.

Man kennt allerdings Pflanzenbasen, die sich keinenfalls vom Pyridin ableiten, wie das Betaïn, Sinapin und Muscarin, dann das Caffeïn und Theobromin.

Bisher konnte noch kein einziges Pflanzenalkaloid auf synthetischem Wege künstlich dargestellt werden. Nachdem man aber nun auf bestem Wege ist, die chemische Constitution der wichtigsten Pflanzenbasen näher kennen zu lernen und dadurch eine sicherere Grundlage für ihre künstliche Darstellung gewinnen wird, so ist sichere Hoffnung vorhanden, dass auch diese complicirten Pflanzenprodukte in nicht zu ferner Zeit künstlich bereitet werden können.

In einer und derselben Pflanze kommen oft verschiedene Alkaloide vor, die miteinander nahe verwandt sind. Die Umwandlung eines Alkaloids in ein ihm nahe verwandtes ist schon bei einigen gelungen.

So geht das im Schierling enthaltene Conydrin, $C_8H_{17}ON$, nach Wertheim durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid in Coniin, $C_8H_{15}N$, über, das sich zugleich mit Conydrin im Schierling findet; das Brucin in den Brechnüssen (Krähenaugen), $C_{23}H_{26}N_2O_4$, geht nach Sonnenschein durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure unter Kohlensäureentwicklung in Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, über, das ebenfalls in den Brechnüssen enthalten ist.

Beschreibung der wichtigsten Pflanzenalkaloide.

I. Flüchtige und flüssige, sauerstofffreie Pflanzenbasen.

1. Coniin, $C_8H_{15}N$,

bildet den giftigen Bestandtheil des gefleckten Schierlings (Conium maculatum) und findet sich, wahrscheinlich an Aepfelsäure gebunden, in allen Theilen dieser Giftpflanze, am reichlichsten in den Samen, aus welchen es durch Destillation mit verdünnter Kalilauge abgeschieden wird.

Es ist im reinen Zustande eine farblose, ölartige Flüssigkeit, die bei Zutritt der Luft sich bald zersetzt, gelb oder braun wird, einen widrigen, betäubenden, an Mäuseharn erinnernden Schierlingsgeruch und sehr scharfen Geschmack besitzt. In Wasser ist es schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Es ist ein sehr starkes und schnell wirkendes Pflanzengift, das eine Erschlaffung und Lähmung der Muskeln hervorbringt. Wenige Tropfen genügen zur Tödtung eines Menschen.

Sokrates starb bekanntlich am Schierlingstrank.

Eine dem Coniin sehr ähnliche und isomere Base ist das Paraconiin, $C_8H_{15}N$, von H. Schiff künstlich durch Erhitzen von Butylaldehyd mit alko-

holischem Ammoniak dargestellt. Es besitzt dieselben giftigen Wirkungen und denselben betäubenden Geruch wie das natürliche Coniin, ist aber doch nicht vollständig identisch mit demselben.

Conydrin, $C_8H_{17}NO$, kommt neben Coniin im Schierling vor. Bildet farblose Krystallblättchen, ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich und zerfällt mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt, in Coniin und Wasser.

2. *Nicotin*, $C_{10}H_{14}N_2$.

Dieses Gift findet sich, an Aepfelsäure und Citronensäure gebunden, in den Blättern und im Samen der verschiedenen Tabakarten. Am reichsten daran sind die schlechten, ordinären Tabaksorten, die bis zu 7 und 8 % Nicotin enthalten, während in den feinsten Sorten, wie im Havannatabak, nur gegen 2 % vorkommen. Je dicker und üppiger die Blätter sind, desto grösser ist ihr Nicotingehalt.

Nicotin wird aus den Tabakblättern durch Extraktion mit schwefelsäurehaltigem Wasser und Destillation mit Kalihydrat gewonnen. Um nur wenige Tropfen Nicotin zu erhalten, müssen mehrere Pfunde Tabaksblätter verwendet werden.

Im reinen Zustande und frisch bereitet, stellt es eine farblose ölige Flüssigkeit dar, die sich an der Luft bald bräunt, sich leicht verflüchtigt, einen schwachen, besonders beim Erwärmen hervortretenden betäubenden Tabakgeruch besitzt, in Wasser, Alkohol und Aether sich leicht löst, alkalisch reagirt und mit Säuren Salze bildet, die leicht löslich sind.

Nicotin ist eines der stärksten Gifte; es spielte im Jahre 1851 vor den belgischen Geschworenen in dem berüchtigten Process des Grafen Bocarmé, welcher damit seinen Schwager vergiftet hatte, eine tragische Rolle. Einige Tropfen genügen, um den augenblicklichen Tod eines Hundes herbeizuführen. Es bewirkt grosse Muskelschwäche, Zittern, Krämpfe, Gehirn- und Rückenmarkslähmung.

Der Tabakssaft, der sich in dem Pfeifenstiel ansammelt, ist wegen seines starken Nicotingehaltes ebenfalls sehr giftig; ein paar Tropfen tödten Tauben und Hühner in wenigen Secunden.

Auch der Tabak, eines der beliebtesten Genussmittel, verdankt seine narcotischen Wirkungen und seine Stärke vorzugsweise dem Nicotin. Um die Menge desselben zu vermindern und um die Proteïnstoffe zu zerstören (in Ammoniak überzuführen) und dem Tabak Aroma zu geben, unterwirft man die getrockneten Tabakblätter vor ihrer weiteren Verarbeitung einer Gährung oder Fermentation, die von selbst eintritt, wenn man die zuvor mit Wasser befeuchteten Blätter in grössere Haufen zusammenschichtet.

Der beim Rauchen oder bei der unvollkommenen Verbrennung (trockenen Destillation) des Tabaks sich bildende Rauch enthält sehr verschiedene Gase und Dämpfe: Wasser, Kohlensäure, Ammoniak, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe, Buttersäure, brandig-aromatische Stoffe unbekannter Natur, welche den angenehmen Geruch der Cigarre bedingen, endlich Spuren von Schwefelwasserstoff, Blausäure

und Nicotindämpfe [1]) Alle diese Stoffe kommen beim Rauchen in die Mundhöhle; sicher ist ein Theil der Wirkungen des Tabakrauchens dem im Rauche enthaltenen Nicotin zuzuschreiben, wahrscheinlich aber wirken neben diesem Gifte noch andere Substanzen (die brenzlichen Stoffe etc.) mit. Das Rauchen aus Pfeifen, in denen ein Theil der Dämpfe als Saft condensirt wird, ist der Gesundheit zuträglicher als Cigarrendampf. Bei nicht übertriebenem Genuss des Rauchens scheinen sich die meisten Menschen an die Wirkungen des Nicotins gewöhnen zu können. Mässiges Rauchen wirkt erregend auf das Gehirn und auf die Nerven und damit auch auf die geistige Thätigkeit. Starkes Rauchen bewirkt Schwindel, Kopfschmerz, Magenbeschwerden, belegte Zunge, Verschleimung, Appetitlosigkeit, Gliederzittern. Wer an Husten, Augenübel, Schwindel, Appetitmangel, Magencatarrh, Magendrücken leidet, sollte das Rauchen gänzlich meiden. Geradezu als Gift wirkt der Tabak auf Herz- und Lungenkranke.

3. *Sparteïn*, $C_{15}H_{26}N_2$.

Dieses Alkaloid findet sich im Besenginster oder Besenpfriemenkraut (Spartium scoparium). Frisch dargestellt bildet es eine farblose, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit, die sehr bitter schmeckt, stark alkalisch reagirt und narkotisch wirkt. An der Luft bräunt es sich bald.

II. Sauerstoffhaltige nicht flüchtige, feste Pflanzenbasen.

1. Alkaloide der Papaveraceen.

Die Alkaloide des Opiums.

Beim Anritzen oder Anschneiden der halbreifen Samenkapseln des Mohns (Papaver somniferum) fliesst aus den wunden Stellen derselben ein dicklicher, weisser, an der Luft bald braun werdender Saft hervor, welcher in geeigneter Weise gesammelt und getrocknet unter dem Namen Opium in den Handel gebracht wird.

Das meiste Opium kommt aus dem Orient, aus Aegypten, der asiatischen Türkei, aus Persien, Ostindien und China; versuchsweise wurde auch in einigen deutschen Ländern, wie in Württemberg, in einigen Gegenden Schlesiens, am Rhein, dann in Oesterreich (namentlich auf den Herrschaften der Fürsten Schwarzenberg) Opium aus Mohn gewonnen, mit

---

[1]) Von der Gegenwart des Schwefelwasserstoffes im Tabakrauche kann man sich leicht überzeugen. Bläst man den Rauch durch eine Cigarre hindurch einige Zeit auf ein Silberstück oder auf Bleipapier (mit Bleiessig getränktem ungeleimtem Papier), so nehmen diese nach und nach eine bräunliche Farbe von gebildetem Schwefelsilber oder von Schwefelblei an. Der Ammoniakgehalt gibt sich durch die alkalische Reaktion zu erkennen, die eintritt, wenn man durch den glimmenden Theil einer Cigarre den Rauch auf ein angefeuchtetes gelbes Curcumapapier bläst.

dem grosse Länderstrecken angebaut werden, um aus den Samen Oel zu erhalten (S. 341).[1])

Das Opium bildet eine dunkelbraune, ziemlich harte, betäubend riechende Masse, die von den Orientalen als Berauschungsmittel verwendet wird, bei uns als sehr geschätztes Arzneimittel bekannt ist, und in chemischen Fabriken zur Gewinnung von Morphin benutzt wird.

Was die Spirituosen als Genussmittel für den Europäer und Amerikaner sind, das ist das Opium für die asiatischen Völker. In China wird das Opium geraucht und in Centralindien ist das Opiumessen eine ziemlich allgemeine Gewohnheit. Es gibt aber kaum eine bessere Art, ein Volk systematisch zu vergiften und zu demoralisiren, als das leidenschaftliche Opiumessen und Opiumrauchen. Das Opium richtet deshalb auch in China grössere Verheerungen an, als in Europa der Alkohol.

In den verschiedenen Opiumsorten sind bisher folgende 6 Alkaloide nachgewiesen worden:

Morphin	$C_{17}H_{19}NO_3$
Codeïn	$C_{18}H_{21}NO_3$
Thebaïn	$C_{19}H_{21}NO_2$
Papaverin	$C_{21}H_{21}NO_4$
Narcotin	$C_{22}H_{23}NO_7$
Narceïn	$C_{23}H_{29}NO_9$

Morphin und Narcotin finden sich im Opium in viel grösserer Menge als die anderen Alkaloide.

Der wirksamste und werthvollste Bestandtheil des Opiums ist das

Morphin oder Morphium, $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$,

von welchem in guten Opiumsorten 12—15 % gefunden werden.

Im reinen Zustande bildet Morphin kleine farblose, glänzende Prismen oder eine weisse pulverige Masse, die schwach bitter schmeckt, alkalisch reagirt, in Wasser nur sehr wenig löslich ist, in Alkohol und in Kalilauge dagegen sich leicht löst.

Die Morphinsalze sind in Wasser und Weingeist löslich und schmecken sehr bitter. In kleiner Menge wirkt Morphin und seine Salze schmerzstillend und schlaferzeugend, in grösseren Gaben ist es ein heftiges narkotisches, tödtliches Gift. Es gehört zu den unentbehrlichsten und wirksamsten Arzneimitteln; in der Regel verwendet man in der Medicin das essigsaure oder salzsaure Morphin.

Ein charakteristisches Erkennungsmittel für Morphin ist, dass seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure nach dem Erkalten auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure intensiv blutroth gefärbt wird. Neutrales

[1]) Ein Hektar Land mit Mohn bepflanzt, soll neben ca. 15 Ctr. Mohnsamen noch 10 kg Opium liefern. Unter günstigen klimatischen und Bodenverhältnissen wurde auch bei uns schon Opium mit 13—14 % Morphin gewonnen.

Eisenchlorid färbt die Lösungen von Morphin und seiner Salze schön dunkelblau oder dunkel-violetroth.

2. Die Alkaloide der Cinchonaceen.

a. Die Alkaloide der Chinarinden.

Das wichtigste Alkaloid der Chinarinde ist das

$$\text{Chinin, } C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3H_2O,$$

welches den wirksamsten und werthvollsten Bestandtheil derselben bildet. Die Chinabäume, zahlreiche Arten der Gattung Cinchona, haben in den tropischen Urwäldern Südamerika's von 19° südlicher bis 20° nördlicher Breite ihre Heimath und wachsen sowohl an den Abhängen der Cordilleren als in den Hochthälern zwischen 2500 bis 9000 Fuss über dem Meere. Seit 1854 werden diese werthvollen Bäume durch die holländische Regierung auf Java und seit 1859 von den Engländern in Britisch-Indien, theils an den Abhängen des Himalayagebirges, theils auf der Insel Ceylon cultivirt. In den letzteren Jahren hat England auch in Westindien (Jamaika), sowie auf St. Helena mit der Cultur der Chinapflanzen begonnen.[1])

In den Chinarinden finden sich mehrere Pflanzenbasen: Chinin und Cinchonin, dann in geringerer Menge Chinidin (oder Conchinin) und Cinchonidin, die alle an eine besondere Säure, die Chinasäure, z. Thl. auch an Chinagerbsäure gebunden sind. Chinin und Cinchonin sind die vorherrschenden Alkaloide, die beiden letzteren scheinen erst durch Umwandlung aus diesen hervorzugehen, mit denen sie isomer sind. Der gesammte Alkaloidgehalt der Chinarinden schwankt zwischen 2 und 6 %, in seltenen Fällen erreicht er 10 %; der Chiningehalt beträgt je nach der Qualität der Rinde 0.5—6 %. Am reichsten an Chinin ist die Königsrinde von Cinchona Calisaya.

Schon seit Anfang des 18. Jahrhunderts wird die intensiv bitter schmeckende Chinarinde in der Medicin allgemein als vorzügliches Mittel gegen Fieber angewendet, weshalb sie auch als Fieberrinde bekannt ist. Im Jahre 1820 fanden Pelletier und Caventou, dass das Chinin den wirksamsten und werthvollsten Bestandtheil derselben bildet. Bald nach der Entdeckung dieses Alkaloids entstanden in Deutschland, Frankreich, England, neuerdings auch in Nordamerika Fabriken, die das Chinin aus den Chinarinden im Grossen abscheiden und zur Darstellung des schwefelsauren Chinins benutzen, das als höchst werthvolles Arzneimittel bei Fieber-

[1]) Hofmann, Bericht der chemischen Industrie, 2. Hälfte, 1877, S. 487.

krankheiten, besonders als specifisches Mittel gegen Wechselfieber Verwendung findet [1]).

Die Gesammtproduction von Chininsulfat in sämmtlichen Chininfabriken betrug im Jahr 1872 gegen 70000 kg.

Reines Chinin krystallisirt mit $3H_2O$ in feinen Nadeln, schmeckt intensiv bitter, reagirt alkalisch, ist in Wasser sehr schwer, leicht in Alkohol löslich. Mit Säuren verbunden, bildet es bitter schmeckende Salze (Chininsalze), von denen, wie eben erwähnt, das schwefelsaure Chinin ($(C_{20}H_{24}N_2O_3)_2 . SO_4H_2 + 7H_2O$) als Mittel gegen Fieber am meisten Anwendung findet. Es krystallisirt in weissen, glänzenden Nadeln, schmeckt äusserst bitter, ist in Wasser sehr schwer, leichter in Alkohol und am leichtesten in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser löslich. Diese Lösung in überschüssiger Schwefelsäure erscheint beim Durchsehen fast wasserhell; sieht man aber auf die Flüssigkeit, so schillert sie prachtvoll blau und ein herrlicher lavendelblauer Kegel entsteht, wenn man durch eine Linse (Brennglas) verstärktes Licht auf die Oberfläche der Flüssigkeit fallen lässt. Diese schöne blaue Fluorescenz kann selbst in sehr verdünnten Chininlösungen noch erkannt werden.

Chinin und seine Salze sind durch eine sehr empfindliche Reaktion zu erkennen: Versetzt man die Lösung eines Chininsalzes mit Chlorwasser und dann mit überschüssigem Ammoniak, so färbt sie sich intensiv smaragdgrün; fügt man nach Zusatz von Chlorwasser etwas Ferrocyankalium und dann Ammoniak zu, so tritt eine tiefrothe Färbung ein.

Mit dem Chinin nahe verwandt ist das Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$ [2]), das sich in seiner Zusammensetzung vom Chinin durch einen Mindergehalt von CH_2O unterscheidet. Dieses Alkaloid findet sich neben Chinin in den Chinarinden, vorzüglich in der grauen Huanoccorinde, die gegen 25 % enthält. Bei der Chininfabrikation wird dieses Alkaloid als Nebenprodukt erhalten.

In seinem Verhalten hat es viel Aehnlichkeit mit Chinin, wirkt aber weniger fiebervertreibend als dieses. Die Salze desselben färben sich mit Chlorwasser und Ammoniak versetzt nicht grün, sondern geben einen gelblichweissen Niederschlag.

Durch Erhitzen mit sehr concentrirten Alkalilaugen zersetzt sich Cinchonin und liefert als einfacheres Spaltungsprodukt das Chinolin, C_9H_7N.

Das Chinodin, isomer mit Chinin, ist in allen Chinarinden enthalten, ebenso das Cinchonidin, welches mit dem Cinchonin isomer ist.

---

[1]) Diese allgemeine Verwendung von Chinin bei Fieber gründet sich darauf, dass es die Herzthätigkeit und Athmung vermindert und in Folge dessen vorzugsweise die Körperwärme herabsetzt.

[2]) Aus den in letzter Zeit wiederholten sorgfältigen Analysen von Skraup ergibt sich, dass dem Cinchonin die Laurent'sche Formel $C_{19}H_{22}N_2O$ und nicht die Formel $C_{20}H_{24}N_2O$ zukommt. (Ann. d. Ch. u. Ph., Bd. 197 und Bd. 199).

Alle vier Chinaalkaloide liefern bei der **Destillation mit Kalilauge** flüchtige Basen der Chinolinreihe (S. 588).

b. Das Alkaloid des Kaffeebaumes und des Theestrauches.

Caffeïn (Theïn), $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O$. **Dieses stickstoffreiche** Alkaloid bildet theils frei, theils mit Gerbsäure **verbunden, den wichtigsten** und wirksamsten Bestandtheil der **Kaffeebohnen, der reifen Samen** der kirschenartigen Frucht des Kaffeebaumes, **Coffea arabica, der im** östlichen Afrika einheimisch ist, jetzt aber in allen **Tropenländern cultivirt wird.** Je nach Sorte, Cultur und Jahrgang enthalten die **Kaffeebohnen 0.5 bis 2 %** Caffeïn. Reicher daran sind die Blätter des **namentlich in China** und Japan cultivirten Theestrauches, in welchen sich **2—4 % Caffeïn** finden. Der Paraguay-Thee, die Blätter einer Stechpalme (**Ilex paraguayensis**), deren Aufguss in Südamerika sehr beliebt ist, enthält **nahe 1.2 % Caffeïn.**

Zur Darstellung des Caffeïns benutzt man in der **Regel** den chinesischen Thee.

Es bildet farblose, lange, sehr dünne, seidenglänzende **Nadeln;** ist geruchlos, schmeckt schwach bitterlich und ist in heissem **Wasser** leicht löslich.

Wird eine Spur Caffeïn in Chlorwasser gelöst und die **farblose Flüssigkeit** zur Trockne verdampft, so bleibt ein **bräunlichrother Rückstand,** der sich in Ammoniak mit prachtvoll violetrother Farbe löst.

Thee und Kaffee gehören wie Bier, Wein, **Branntwein, Tabak** zu den sog. Genussmitteln, die bei mässigem Gebrauch erregend auf das Nervensystem wirken und die geistige Thätigkeit erhöhen.[1]) Kaffee soll zugleich den Stoffwechsel verlangsamen. Uebermässiger Genuss von starkem Thee oder Kaffee erzeugt beschleunigte Herzthätigkeit, Congestionen, Schlaflosigkeit, Zittern der Hände etc. Diese Wirkungen werden im Kaffee nicht bloss durch das Caffeïn hervorgebracht, sondern es betheiligen sich daran auch die brenzlichen Röstprodukte, namentlich die empyreumatischen Oele und die in den Aufgüssen enthaltenen Nährsalze (Kalisalze).[2]) Das Aroma des Kaffees wird durch ein flüchtiges Oel hervorgebracht, das im gerösteten Kaffee vorhanden ist.

[1]) In 1 Tasse guten Kaffees (aus 1 Loth Kaffee bereitet) und in 1 Tasse guten Thees (aus 5—6 g Theeblättern bereitet) sind 0.1 bis 0.12 g Caffeïn enthalten.

[2]) Der Verbrauch des Kaffees steigert sich von Jahr zu Jahr; während vor 40 Jahren nahe an 2 Millionen Centner Kaffeebohnen in den Handel gebracht wurden, kamen 1873 nahe 9 Millionen in den Handel. Den besten Kaffee liefert Arabien (Mokkakaffee), der meiste kommt aus Brasilien, dann von Java, Ceylon, Sumatra, Ostindien, Jamaika, Portoriko etc.

Wie bedeutend der Verbrauch von Kaffeesurrogaten (gerösteter Cichorienwurzel, gerösteter Zuckerrübe, Schwarzwurzel, Gelbrübe, geröstetem Samen der gelben Lupine (Kraftkaffee) Feigenkaffee (ein Gemenge von zerriebenen Feigen oder Birnen mit gerösteter Gerste und etwas Cichorien) ist, geht daraus hervor, dass die jährliche Produktion derselben in Deutschland mehr als 1 Mill. Ctnr. im Werthe von vielleicht 30 Mill. Mark beträgt. Ein be-

Das Caffeïn steht in nächster Beziehung zu dem stickstoffreichen Theobromin, $C_7H_8N_4O_2$, das in den Cacaobohnen (den Samen des Cacaobaumes, Theobroma Cacao) und in der Chokolade enthalten ist. Es ist ein weisses krystallinisches Pulver von schwach bitterem Geschmack, wenig löslich in Wasser und Alkohol. Wirkt auf das Nervensystem nicht so stark ein wie Caffeïn.

3. *Die Alkaloide der Strychneen.*

Strychnin und Brucin, zwei äusserst giftige Alkaloide, sind in den Früchten, in der Rinde und anderen Theilen verschiedener Bäume aus der Gattung Strychnos enthalten. Man findet sie besonders in den sog. Krähenaugen (oder Brechnüssen), den platten Samen eines in Ostindien wachsenden Baumes (Strychnos nux vomica), dann in den Ignatiusbohnen (den Samen von Strychnos Ignatii, eines auf den Philippinischen Inseln wachsenden strauchartigen Baumes), ferner im Schlangenholz (der holzigen Wurzel der auf den Molukkischen Inseln wachsenden Strychnos colubrina), endlich in der Wurzelrinde des in den Wäldern der ostindischen Inseln (Java, Molukken, Sundainseln) vorkommenden Strauches, Strychnos Tieuté, aus welcher die Eingebornen das gefährlichste Pfeilgift bereiten, das unter dem Namen Upas Tieuté bekannt ist.

Wegen ihrer giftigen Eigenschaften werden Krähenaugen und Ignatiusbohnen häufig zum Tödten schädlicher oder lästiger Thiere (Mäuse, Ratten) verwendet.

Das Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, eine starke Base, wird aus den Krähenaugen dargestellt, die 0.2—0.5 % Strychnin enthalten. Es bildet kleine, weisse, vierseitige Prismen, ist geruchlos, schmeckt unerträglich bitter, reagirt alkalisch, ist in Wasser fast unlöslich, in kochendem Weingeist und Chloroform aber löslich. Die Lösungen reagiren alkalisch.

Mit Säuren verbindet sich das Strychnin leicht und bildet krystallisirbare Salze, die leichter löslich sind, aber ebenso bitter schmecken und ebenso giftig wirken als das reine Strychnin.

---

deutender Theil davon geht in das Ausland. Da diese Surrogate kein Caffeïn enthalten und ihnen auch das eigenthümliche Aroma des gerösteten Kaffees fehlt, so können sie diesen nicht ersetzen.

Der Gebrauch der Kaffeebohnen war schon 875 in Persien bekannt; in Deutschland scheint er sich aber erst um das Jahr 1670 von Frankreich aus verbreitet zu haben. Die ersten Kaffeehäuser entstanden in Nürnberg und Regensburg 1686, in Hamburg 1687, in Wien 1683, in Stuttgart 1712, in Berlin 1721. Thee war schon im Jahre 1636 in Paris bekannt.

Erkennung des Strychnins. Für Strychnin hat Otto eine sehr charakteristische und empfindliche Reaktion angegeben. Löst man es auf einem Uhrglase in einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure und legt ein kleines (stecknadelknopfgrosses) Stückchen von Kaliumbichromat in die Flüssigkeit, so wird diese prachtvoll violet gefärbt.[1])

Strychnin ist eines der furchtbarsten Gifte und jedenfalls das stärkste Pflanzengift; schon sehr geringe Mengen (0.1 g), in den Magen oder unter die Haut gebracht, wirken lähmend auf das Rückenmark und auf jene Nerven, von denen die Bewegung der Muskeln ausgeht; es erzeugt heftige Zuckungen, Krämpfe und vollständige Steifheit des Körpers (Starrkrampf oder Tetanus).

Den schrecklichsten Anblick bei einem durch Strychnin Vergifteten bietet das Gesicht desselben dar; sämmtliche Muskeln befinden sich in Contraktion, man beobachtet eigenthümliche Grimassen und ein entsetzlich entstellendes Lachen. Der Kopf ist nach hinten gezogen, der Rumpf lang ausgestreckt und die Füsse bilden mit den Beinen fast eine gerade Linie.

Nimmt man einen Frosch, der eben aus dem Wasser gekommen ist, entfernt durch Abtupfen mit Löschpapier von dem Rücken desselben die anhaftende Flüssigkeit und bringt hierauf auf diesen einige Tropfen einer strychninhaltigen Flüssigkeit, so wird diese nach kurzer Zeit absorbirt und bringt einen starrkrampfartigen Zustand hervor.

Diese physiologische Reaktion des Strychnins eignet sich für die Erkennung desselben in verwesenden Cadavern oft besser als die chemische. Injicirt man eine wässerige Lösung des aus dem Cadaver gewonnenen Extraktes unter die Rückenhaut eines Frosches, so verfällt er in wenigen Minuten in heftigen Starrkrampf.

Obgleich das Strychnin auf alle Thiere — vom kleinsten Insekt an bis auf die grössten Vierfüssler — in gleicher Weise giftig wirkt, wird es in Folge seiner erregenden Wirkung auf das Nervensystem in äusserst geringen Dosen (0.01 g) als unentbehrliches Heilmittel bei Nervenlähmungen gebraucht. Oft sind schon vollkommene Heilungen durch seine Anwendung erzielt worden.

Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$, ein steter Begleiter des Strychnins in den Strychnosarten, ist dem Strychnin sehr ähnlich, schmeckt ebenfalls sehr bitter, ist aber etwas weniger giftig und löst sich leichter in Alkohol und Wasser als das Strychnin. Uebergiesst man Brucin mit concentrirter Schwefelsäure, so löst es sich mit schöner rother (scharlach- bis blutrother) Farbe (Unterscheidung vom Strychnin).[2])

---

[1]) Auch andere oxydirend wirkende Substanzen rufen in einer Lösung von Strychnin in conc. Schwefelsäure die beschriebene Färbung hervor. Man kann dieses Verhalten benutzen, um Spuren salpetersaurer Salze in Brunnen-, Trinkwasser etc. nachzuweisen.

[2]) Es gründet sich darauf eine Methode zur qualitativen Prüfung des Wassers auf salpetersaure Salze. Man verdampft 1 cbm Wasser auf einem Uhrschälchen zur Trockne, stellt das Schälchen auf weisses Papier, befeuchtet den Rückstand mit einigen Tropfen einer kalt gesättigten Brucinlösung und fügt 5--10 Tropfen einer reinen conc. Schwefelsäure zu. Enthält 1 Liter Wasser auch nur 1 mg Salpetersäure, so wird die Flüssigkeit

Curarin, $C_{10}H_{15}N$, ist das wirksame Princip im „Curare u. Urari“ oder indischem Pfeilgift, welches aus dem Milchsafte verschiedener Strychnosarten oder aus der Frucht von Paullinia Cururu von den Indianern in Südamerika bereitet wird. Sie benutzen Curare hauptsächlich zum Vergiften der Pfeile, womit sie Affen, Papageien und anderes Wild erlegen. Zur Jagd auf grössere Thiere werden $1^1/_2$ m lange Giftpfeile angewendet. Kommt dieses Pfeilgift in das Blut, so verursacht es rasch Lähmung und den Tod.

Das Curarin krystallisirt in vierseitigen Prismen, löst sich in Weingeist und Wasser und wird durch concentrirte Schwefelsäure schön blau, durch concentrirte Salpetersäure purpurroth gefärbt. 1 mg tödtet ein Kaninchen.

4. Die Alkaloide der Solaneen.

Atropin (Daturin), $C_{17}H_{23}NO_3$. Dieses Alkaloid bedingt die giftigen Wirkungen der Tollkirsche (Atropa Belladonna) und des Stechapfels (Datura Stramonium) und wird aus dem Kraut oder der Wurzel der Tollkirsche dargestellt.

Es bildet weisse, seidenartig glänzende Nadeln, schmeckt ekelhaft bitter und ist in Alkohol leicht löslich. Schon in kleinster Menge ins Auge gebracht, bewirkt es eine Erweiterung der Pupille und gehört zu den stärksten Giften. Ein Tropfen einer Lösung von 1 Thl. Atropin in 1000 Thln. Wasser erweitert die Pupille so, dass man kaum noch Zeichen der Iris sieht. Es findet deshalb vielfach in der Augenheilkunde, namentlich bei Staar-Operationen Anwendung.

Beim Kochen mit Salzsäure spaltet sich Atropin unter Wasseraufnahme in Tropasäure, $C_9H_{10}O_3$, und in eine neue Base Tropin, $C_8H_{15}NO$, welche sich nach Ladenburg wieder zu Atropin vereinigen, wenn man tropasaures Tropin längere Zeit mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt.

Durch Einwirkung verdünnter Salzsäure auf die Salze des Tropins mit verschiedenen organischen Säuren entstehen nach Ladenburg dem Atropin ähnlich constituirte Basen, sog. Tropëine, von denen das Homatropin, $C_{16}H_{21}NO_3$, in den Augenkliniken vielfach statt Atropin benutzt wird.

Hyoscyamin, $C_{17}H_{23}NO_3$, ein mit Atropin isomeres Alkaloid, ist das giftige Princip des betäubend riechenden Bilsenkrautes (Hyoscyamus niger und albus).

Es bildet feine, seidenglänzende Prismen, die im feuchten Zustande einen widerlichen betäubenden Geruch und scharfen widrigen Geschmack besitzen. Es ist sehr giftig und bewirkt wie das Atropin Erweiterung der Pupille.

Das Solanin, $C_{43}H_{41}NO_{16}$, in den Kartoffelkeimen haben wir schon bei den Glycosiden (S. 479) kennen gelernt.

---

noch rosenroth gefärbt, bei stärkerem Gehalte intensiv roth. In Städten enthält 1 Liter Brunnenwasser häufig 10 mg und darüber Salpetersäure; in solchen Fällen tritt die Reaktion schon mit 2—3 Tropfen des Wassers ein, ohne es vorher einzudampfen.

5. Die Alkaloide der Colchicaceen und Ranunculaceen.

Colchicin, $C_{17}H_{19}NO_5$, ist das giftige Princip der Herbstzeitlose (Colchicum autumnale), das sich reichlich in den Samen und Zwiebelknollen findet. Es bildet ein weisses amorphes Pulver, hat einen bitteren, kratzenden, scharfen Geschmack, ist in Wasser ziemlich leicht löslich, wirkt sehr giftig und verursacht schon in geringer Menge Erbrechen und Diarrhöe. Kommen auf einer stark mit Herbstzeitlose besetzten Wiese die Samen derselben unter's Heu, so können die Thiere erkranken. Bei rheumatischen und gichtischen Leiden wird Colchicin oder die aus den Samen bereitete Colchicum-Tinktur in der Medicin häufig verwendet.

Veratrin, $C_{32}H_{50}NO_9$, kommt vorzugsweise im Sabadillsamen (Veratrum sabadilla) und in der Wurzel der im Hochgebirge wachsenden Niesswurzel (Veratrum album) vor.

Es ist ein weisses, amorphes Pulver, kann auch in kleinen prismatischen Krystallen erhalten werden, ist kaum in Wasser, dagegen in Alkohol und Aether leicht löslich.

Es ist sehr giftig und bewirkt in kleinster Menge als Staub in die Nase gebracht, das heftigste, oft stundenlang anhaltendes Niesen.

Bringt man ein Körnchen in ein paar Tropfen Schwefelsäure, die sich auf einem Porcellanschälchen befindet und erwärmt, so wird die Flüssigkeit zuerst gelb und schliesslich kirschroth oder blutroth gefärbt.

Aconitin, $C_{27}H_{40}NO_{10}$, in den Blättern, Wurzeln und im Samen des blauen Eisenhuts (Aconitum Napellus), der in den Alpen häufig vorkommt und in Gärten als Zierpflanze gezogen wird.

Ein weisses Pulver von scharfem, bitterem Geschmack, in Wasser wenig, in Alkohol sehr leicht löslich. Sehr giftig. Die kleinste Menge auf die Zunge gebracht, veranlasst ein sehr charakteristisches Gefühl von Jucken und Prickeln.

Von den zahlreichen anderen Pflanzenalkaloiden sollen noch folgende kurz angeführt werden:

Emetin, $C_{17}H_{19}NO_5$, der wirksame Bestandtheil der Ipecacuanhawurzel (Cephaëlis Ipecacuanha), die als Brechwurzel in der Medicin Anwendung findet.

Das reine Emetin ist ein gelbliches Pulver und bewirkt schon in geringer Menge heftiges Erbrechen.

Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4$. Diese schwache Base findet sich in der Wurzel des Sauerdorns (Berberis vulgaris), in der Columbowurzel von Ceylon und in vielen anderen Pflanzen.

Ein hellgelbes Pulver von starkem bitterem Geschmack, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich.

Piperin, $C_{17}H_{19}NO_3$, ist in den verschiedenen Pfefferarten enthalten, löst sich kaum in Wasser, aber leicht in Alkohol. Die Lösungen schmecken scharf

pfefferartig. Beim Erhitzen mit Natronkalk liefert es die flüchtige Base Piperidin, $C_5H_{11}N$, welche durch Oxydation (Wasserstoffverlust) in Pyridin, C_5H_5N, übergeht.

Cytisin, $C_{20}H_{27}N_3O$, ein giftiges Alkaloid, das 1864 von Husemann und Marmé in den reifen Samen des Goldregens (Cytisus Laburnum) entdeckt wurde, in kleinerer Menge aber auch in den Schoten und Blüthen, selbst in der Rinde und in den Blättern dieses in unseren Gärten so beliebten Ziersstrauches oder Baumes vorkommt.

Bei Kindern, die von den Schoten und Samen des Goldregens gegessen hatten, kamen schon öfter Vergiftungen vor. Es genügt eine Dosis von 0.03 g reinem Cytisin (unter die Haut gespritzt), um Hunde und Katzen sofort zu tödten.

Physostigmin (Eserin), $C_{15}H_{21}N_3O_2$, ist der giftige Bestandtheil der Calabarbohne oder der giftige Samen einer in Ober-Guinea (Afrika) wachsenden Pflanze, welche von den Eingebornen zu Gottesurtheilen verwendet wird.

Es bildet ein gelbes, amorphes Pulver, ist äusserst giftig und besitzt die entgegengesetzte physiologische Wirkung von Atropin, indem es in's Auge gebracht eine bedeutende Verkleinerung (Contraktion) der Pupille bewirkt. Es findet in der Augenheilkunde Verwendung.

Muscarin, der giftige Bestandtheil des Fliegenschwammes (Agaricus muscarius), ist geruch- und geschmacklos, reagirt stark alkalisch, löst sich in Wasser leicht auf, verbreitet beim Erhitzen mit Kalihydrat zuerst starken Fischgeruch und entwickelt dann viel Ammoniak.

Neuerdings wurde von Hugo Schulz in den Samen der gelben Lupine (Lupinus luteus) ein sehr gut krystallisirendes, in Wasser leicht lösliches Alkaloid von der Formel $C_{10}H_{21}NO_2$ und noch zwei flüssige, nicht krystallisirbare Alkaloide von der Formel $C_8H_{17}NO$ und $C_7H_{15}NO$ nachgewiesen.

Nach der Verfütterung, sowohl des Strohs wie auch der Körner der Lupine hat man bei Schafen häufig schon nachtheilige Einflüsse constatirt. Die Ursache dieser gesundheitsschädlichen Folgen schrieb man häufig Schimmelbildungen zu, wahrscheinlich ist sie aber in diesen Alkaloiden zu suchen.

Das bei den Amidverbindungen beschriebene Betaïn in den Runkelrüben hat auch den Charakter einer organischen Base.

Zweite Gruppe:

Proteïnstoffe, Eiweisskörper oder Albuminate.

Mit diesem Namen bezeichnet man verschiedene stickstoffreiche und schwefelhaltige, unter einander sehr ähnliche organische Substanzen, die im Pflanzen- und Thierkörper allgemein verbreitet vorkommen und ihrem ganzen Wesen nach sehr verschieden sind von allen anderen in den Pflanzen vorhandenen organischen Stoffen.

Eiweissstoffe oder Albuminate werden sie genannt, weil das Eiweiss im Hühnerei als Repräsentant derselben angesehen werden kann; Proteïnstoffe heissen sie, weil Mulder als Grundsubstanz derselben einen Körper annahm, den er Proteïn (von *πρῶτος*, der erste, wichtigste)

nannte. Obgleich spätere Forschungen ergaben, dass das Proteïn nicht existirt, so behielt man doch wegen der grossen physiologischen Bedeutung, welche die Eiweisskörper für den lebenden Organismus haben, den Namen Proteïnstoffe bei. Dieselben bilden nicht nur Bestandtheile des Pflanzen- und Thierkörpers, sondern sind zugleich sehr werthvolle Bestandtheile der Nahrungsmittel und Futterstoffe.

Unter allen organischen Pflanzenbestandtheilen besitzen die Proteïnstoffe die complicirteste Zusammensetzung, weshalb sie als die höchsten organischen Produkte betrachtet werden können, welche die Pflanzenwelt hervorbringt. Sie fehlen in keinem lebenden Wesen und sind zur Existenz der Pflanzen und Thiere unentbehrlich.

Allgemeine Verbreitung der Eiweisskörper im Pflanzen- und Thierreich.

Eiweisskörper finden sich neben stickstofffreien organischen Substanzen und neben Mineralstoffen in allen Pflanzensäften und in jeder lebensfähigen Zelle. Aus wechselnden Mengen löslicher und unlöslicher Albuminate besteht ein grosser Theil des Protoplasmas, jener halbflüssigen oder schleimigen Masse, welche den wichtigsten Bestandtheil und die gemeinsame Grundsubstanz aller lebenden Zellen, sowohl der thierischen als Pflanzenzellen bildet, von der alle Neubildungen und Lebensvorgänge ausgehen und an der schliesslich das ganze Leben der Pflanzen und Thiere haftet.[1]) Ueberall, wo Neubildung von Zellen und Wachsthum stattfindet, spielen daher die Eiweisskörper eine wichtige Rolle.

Auch die Substanz des Zellkerns und die farblose Grundmasse der Chlorophyllkörner bestehen vorwiegend aus Eiweissstoffen.

In grösserer Menge finden sich diese werthvollen Pflanzenbestandtheile als Reservestoffe neben Stärkemehl oder fetten Oelen und Mineralstoffen in allen Samen aufgespeichert, namentlich in den Hülsenfrüchten (Bohnen, Erbsen, Linsen) und in den Getreidearten.

Noch weit verbreiteter und in grösserer Menge kommen Proteïnstoffe im thierischen Organismus vor. Während der verbrennliche Theil des Pflanzenkörpers vorwiegend aus stickstofffreien Stoffen, insbesondere aus Kohlenhydraten besteht, wird die verbrennliche Substanz des thierischen

[1]) J. Reinke hat kürzlich die ganz jungen, nur aus nacktem Protoplasma bestehenden Fruchtkörper von Aethalium septicum, dem Lohpilz, untersucht, der Lohhaufen öfters einige Fuss weit und tief durchzieht und als schöner, gelber, schwammiger Schleim an der Oberfläche derselben erscheint, aber auch auf Moos, Gras, alten Baumstämmen und Rinden vorkommt. Er fand in der Trockensubstanz desselben ausserordentlich zahlreiche Stoffe, u. a. gegen 30 % Eiweissstoffe, dann Zucker, höhere Fettsäuren und Fette, ferner Mineralstoffe, insbesondere Phosphate, Calcium-, Magnesium- und Kaliumverbindungen (Bot. Ztg., 36. Jahrg. 1880, No. 48; Chem. Centralbl. 1881, S. 32).

Körpers zum grössten Theil aus Eiweissstoffen aufgebaut. Die Zellen des Thierkörpers, dann die Muskeln (das Fleisch), das Blut, die Eier, die Milch und andere thierische Säfte enthalten nächst Wasser vorzugsweise Eiweissstoffe. Auch zur Bildung der Nerven, des Gehirns, der Haut, Haare, Nägel, Knochen, Hufe, Geweihe u. s. w. sind mehr oder weniger Eiweissstoffe nothwendig. Das Fett ist der einzige in grösserer Menge vorkommende stickstofffreie organische Bestandtheil des thierischen Körpers.

Krystallisirte Proteïnkörper. In der Regel finden sich in den Pflanzen mehrere Eiweissstoffe (lösliche und unlösliche) im amorphen Zustande miteinander gemischt. Man hat aber auch schon in verschiedenen Vegetabilien, namentlich in den Samen, krystallisirte Proteïnstoffe nachgewiesen, die unter dem Namen Proteïnkrystalloide bekannt sind.

Th. Hartig fand im Jahre 1855 in den verschiedensten Samen, zumal in den ölreichen, eigenthümliche, im äusseren Ansehen den Stärkemehlkörnern ähnliche amorphe Körperchen, die sich in Wasser lösten und nach ihrem Verhalten gegen chemische Reagentien sich als eiweissartige Substanzen zu erkennen gaben. Hartig bezeichnete dieselben als Klebermehl oder Aleuron (von ἄλευρον, feines Mehl),[1]) gegenwärtig sind sie aber allgemein als „Proteïnkörner" bekannt.

Diese Proteïnkörner schliessen fast immer kugel- oder biscuitförmige Gebilde ein, Globoide genannt, die von Pfeffer als das Magnesia- und Kalksalz einer gepaarten Phosphorsäure erkannt wurden; in manchen Fällen finden sich neben diesen noch Krystalle von Calciumoxalat. Nicht selten trifft man in den Proteïnkörnern auch kleine Krystalle, wie z. B. in der Muskatnuss, in der Paranuss (Bertholletia excelsa), in Nicotiana sanguinea u. s. w. Im Jahre 1858 hat Radlkofer Krystalle proteïnartiger Körper in den Zellkernen der Samenknospen von Lathraea Squamaria, F. Cohn in der Rindenschicht der Kartoffeln nachgewiesen.[2])

Zieht man von einer gekochten Kartoffel die äussere Korkschale, ähnlich wie beim Genusse derselben, behutsam ab, so wird die sog. Rindenschicht, der eigentliche Sitz der in Rede stehenden Proteïnkrystalle, blosgelegt, von welcher man nun mit einiger Vorsicht leicht grössere Stücke in Form einer weichen, zusammenhängenden Haut, parallel der Korkschale, ablösen kann. Bringt man ein solches Häutchen auf den Objectträger des Mikroskopes, so kann man neben Stärkekörnern in den oberen Parenchymzellen sehr regelmässig gestaltete Krystallwürfel wahrnehmen.

Nach Nägeli's Untersuchungen (1862) unterscheiden sich diese eiweissartigen Krystalle von den gewöhnlichen Krystallen vorzugsweise dadurch, dass ihre Winkel unbeständig sind, dass sie mit Wasser aufquellen, also imbibitionsfähig sind und infolge der Imbibition nicht wie die Krystalle durch Apposition, sondern ähnlich wie Stärkekörner und Zellmembranen durch Intussusception

[1]) Botan. Ztg., 1855, S. 881.

[2]) Erdmann's Journ. f. prakt. Chemie, 1860, 80. Bd., S. 129.

wachsen. Zum Unterschiede von den gewöhnlichen Krystallen belegte Nägeli diese eiweissartigen Krystalle mit dem allgemein acceptirten Namen „Krystalloide."

Spätere Beobachter haben sich theils mit der chemischen Zusammensetzung, theils mit der künstlichen Darstellung der Krystalloide beschäftigt (Maschke, Schmiedeberg, Drechsel). F. W. Schimper studirte vor wenigen Jahren (1878) die physikalischen und krystallographischen Eigenschaften aller bekannten Krystalloide[1]) und fand, dass die Formen derselben theils dem regulären, theils dem hexagonalen oder rhomboëdrischen System angehören (Würfel, Oktaeder, Rhomboëder).

Vertheilung der Eiweissstoffe in den landw. Culturgewächsen.

Da die nährende Kraft der vegetabilischen Stoffe (der Futterwerth) in einer bestimmten Beziehung zu ihrem Gehalt an Eiweissstoffen steht, so ist es von praktischem Interesse, Kenntniss über die Vertheilung der Eiweissstoffe im Pflanzenkörper zu erhalten. Zahlreiche Untersuchungen führten in dieser Beziehung zu folgenden allgemeinen Gesetzen:

1. Alle jungen, im lebhaften Wachsthum begriffenen Pflanzentheile, in welchen reichliche Neubildung von Zellen stattfindet, zeichnen sich durch grossen Gehalt an Eiweissstoffen aus.

Diesem Gesetze entsprechend sind die jungen Pflanzen aller Art, junges Gras, junger Klee, junges Grünfutter, junges Gemüse, dann die jungen Blätter der Holzpflanzen, die jungen Triebe reich an Eiweissstoffen. Da diese zarten Pflanzentheile zugleich auch leicht verdaulich sind (S. 177), so haben sie in diesem Entwicklungsstadium den grössten Nähr- und Futterwerth. Um bei Verabreichung des jungen Grünfutters im Frühjahr eine zu übermässige Proteïn-Verabreichung (Verschwendung) zu umgehen, sollte dasselbe immer mit proteïnarmem Getreidestroh zu Häcksel geschnitten und so verfüttert werden.

Der Wildschaden im Walde und auf Feldern besteht bekanntlich vorzugsweise darin, dass das Wild an Waldpflanzen (Fichten, Weisstannen etc.) die jungen eiweissreichen Triebe, auf den Feldern die jungen Saaten zur Aesung benutzt.

2. Mit fortschreitendem Wachsthum und zunehmendem Alter nimmt der Eiweissgehalt in Blättern, Stengeln, Zweigen, Rinde und Holz stetig ab.

Alle älteren Gewebe, in welchen die Lebensthätigkeit abgeschlossen ist und keine neue Zellbildung mehr erfolgt, sind daher arm an Eiweissstoffen, wie z. B. das Stroh.

3. Bei den Futtergewächsen nimmt der Eiweissgehalt bis zur Blüthe zu und ist während der Blüthezeit am grössten. Zur Zeit der Reife und Samenbildung wandert der grösste Theil der Eiweissstoffe von den Blättern, Stengeln und Halmen in die Samen und wird dort neben Kohlenhydraten

[1]) Zeitschrift für Krystallographie, 5. Bd., S. 133; Naturforscher 1881, S. 73.

(Stärkemehl) oder fetten Oelen in grösserer Menge abgelagert. Dieser Vorrath der Samen an stickstofffreien und stickstoffhaltigen Stoffen dient dazu, in Gemeinschaft mit den vorhandenen Mineralstoffen später die jungen Keimpflanzen so lange zu ernähren, bis sich Blätter und Wurzeln genügend entwickelt haben und das Pflänzchen aus Luft und Boden seine Nahrung aufnehmen kann (Ende der Keimungsperiode).

Die Samen enthalten deshalb unter allen Pflanzentheilen die meisten Eiweissstoffe und haben den grössten Futterwerth. Bis nach beendigter Blüthe sind die Blätter die eiweissreichsten Organe; die Stengel und Halme stehen diesen nach. Nach der Blüthe und besonders zur Zeit der Samenreife sind die Blätter, Stengel und Halme an Eiweissstoffen mehr oder weniger erschöpft, und in dieser Periode haben die Futtergewächse einen viel geringeren Nährwerth als vor oder während der Blüthe. Man soll deshalb Gras, Klee und andere Futterpflanzen schon vor der Samenbildung, also während oder gleich nach der Blüthe mähen oder ernten. Ueberständiges Wiesengras und überständiger Klee liefern um so schlechteres Heu, je älter sie werden und je stärker sie verholzen.

Die Halme der blattarmen Gräser werden zur Zeit der Samenbildung viel stärker erschöpft, als die Stengel der blattreichen Pflanzen, z. B. der Hülsenfrüchte. Deshalb steht das Getreidestroh dem Stroh von Erbsen, Bohnen, Klee etc. an Nährkraft so bedeutend nach. Die oberen Theile der Getreidehalme sind immer eiweissreicher als die unteren; erstere sollte man daher als Futter, letztere als Einstreumaterial verwenden.

4. Die Knollen- und Wurzelgewächse (Kartoffeln, Rüben aller Art) sind viel eiweissärmer als Gras und Blätter (Grünfutter), diese stehen wieder dem Heu und namentlich den Körnern nach, welche den grössten Nährwerth haben.

5. Der Eiweissgehalt einer Pflanze und ihrer einzelnen Theile (des Grünfutters, der Wurzel- und Knollengewächse, der Körner etc.) ist nicht immer gleich, sondern schwankt innerhalb gewisser Grenzen; es hat darauf das Alter, die Düngung, Bodenbeschaffenheit, Lage (Standort) und Witterung grossen Einfluss.

Stickstoffreiche Düngungen mit Stallmist, Guano, menschlichen Excrementen, Chilisalpeter bringen kräftigere, dunkelgrünere Pflanzen mit grösserem Eiweissgehalt hervor, als ungedüngte Felder. Aehnliches bewirken Düngungen mit Knochenmehl oder Superphosphaten. Gut gedüngte Wiesen erzeugen besseres, eiweissreicheres Futter als ungedüngte. In allen Fällen, bei Getreidepflanzen sowohl, wie bei Wurzelgewächsen, bei Hülsenfrüchten, Futterpflanzen nimmt der Eiweissgehalt in den jährlichen Ernten sehr schnell ab, wenn längere Zeit kein stickstoffhaltiger Dünger

zugeführt wird. Dehérain hat beobachtet, dass bei Hafer, der auf durch 4 Jahre ungedüngtem Boden gewachsen war, der Proteïngehalt auf mehr als die Hälfte herabsank. Alle Futterpflanzen sollten daher womöglich immer auf gut gedüngtes, möglichst fruchtbares Land gebracht werden. Zuckerrüben werden auf frisch gedüngtem stickstoffreichem Boden, namentlich bei Anwendung von Chilisalpeter, eiweissreich, dafür aber viel ärmer an Zucker (S. 257). Auch bei den Getreidekörnern hat die Düngung grossen Einfluss auf das relative Verhältniss der stickstofffreien Bestandtheile (des Stärkemehls) zu den stickstoffhaltigen Bestandtheilen (Kleber und Eiweiss). Die letzteren vermehren sich in dem Maasse, als der Boden, auf welchem das Getreide gezogen wird, reichlicher stickstoffhaltigen (sog. hitzigen) Dünger (Schafmist, Pferdemist, Menschenkoth) enthält; in demselben Grade vermindert sich aber dann das Stärkemehl. Nach frischem Dünger, namentlich nach Schafdünger gebaute Gerste eignet sich schlecht zum Bierbrauen, weil sie weniger Stärkemehl und mehr Kleber enthält.

Leichter Boden (sandiger Lehmboden oder lehmiger Sandboden) liefert in der Regel proteïnärmeres, aber stärkemehlreicheres Getreide als schwererer Lehmboden.

In warmen, trockenen Sommern und in sonniger Lage werden die Pflanzen im Allgemeinen eiweissreicher als in nasskalten Sommern und an beschatteten Orten. In trocknen Jahren gibt es daher weniger, aber kräftigeres eiweissreicheres Futter als in nassen Jahren. Durch nasskalte Witterung wird namentlich auch die Wanderung der Eiweissstoffe in den Pflanzen vermindert, durch warme und trockene dagegen befördert. Warme und trockene Sommer erzeugen deshalb kraftloses, eiweissarmes Stroh, aber kräftige, eiweissreiche Körner; kühle und feuchte Sommer dagegen kräftigeres Stroh, aber schlechtere, eiweissärmere Getreidekörner.

Futter, welches in sonniger Lage gewachsen ist, enthält unter gleichen Umständen mehr Eiweissstoffe und besitzt grösseren Nährwerth als solches an schattigen Plätzen gewachsene. Das von sonnigen Bergwiesen erhaltene Alpenheu ist nicht nur aromatischer, sondern auch reicher an Proteïnstoffen, als das beste Thalwiesenheu; [1]) gutes Weidegras und Wiesengras ist

[1]) Nach neueren Untersuchungen von E. Kramer in Wien ist der Rohfasergehalt im Heu der Hochalpen ein auffallend geringer; er fällt unter das Minimum des Rohfasergehaltes des Thalwiesenheues. Beim letzteren finden wir im Minimum durchschnittlich 25% Rohfaser, beim ersteren 17 – 20%. Der niedrige Rohfasergehalt des Alpenheues erklärt sich dadurch, dass wegen der kurzen Vegetationsperiode in den Alpen die Verholzung eine geringere ist. Alpenheu ist daher auch leichter verdaulich als Wiesenheu und äussert nicht nur auf die Menge und Güte der Milch eine auffallend günstige Wirkung, sondern fördert auch die Entwickelung des Jungviehes in bedeutendem Maasse.

wieder werthvoller und proteïnstoffreicher, als das mehr oder weniger beschattete Waldgras.

Thiere, die gute Nahrung erhalten sollen, sollte man deshalb nicht auf schattigen Plätzen, in Baumgärten u. s. w. weiden lassen.

Kartoffeln und Körner sind in kalten, nassen Jahren zugleich stärkemehlärmer und die Rüben zuckerärmer als in warmen Jahren.

Alle diese und die früher (S. 117) geschilderten Verhältnisse, welche die Verdaulichkeit (stärkere oder schwächere Verholzung) der Pflanzen beeinflussen, müssen bei Beurtheilung des Nährwerthes eines Futtermittels wohl beachtet werden.

Vertheilung der Eiweissstoffe in den Waldbäumen.

Dieselben Gesetze, nach welchen die Vertheilung der Eiweissstoffe in den landwirthschaftlichen Nutzpflanzen und in anderen Gewächsen stattfindet, haben auch für die Bäume und Sträucher Geltung.

Es ergeben sich daraus folgende, durch Untersuchungen festgestellte Thatsachen:

1. Auch bei den Bäumen sind die lebensthätigsten Organe, die Knospen, jungen Triebe, jungen Blätter, die Zweigspitzen, jungen Wurzelspitzen und das Cambium am eiweissreichsten; die älteren abgestorbenen Gewebe, das Holz und insbesondere das Kernholz, dann die äussere Borkenrinde, die abgestorbenen Herbstblätter und die abgestorbenen Zweige und Aeste (das Leseholz) bilden die eiweissärmsten Theile der Bäume.

Die jungen Waldpflanzen, dann die jungen Stämmchen mit junger Rinde enthalten mehr Eiweissstoffe, als die alten Stämme.

2. Die Blätter der Bäume sind in ihrer ersten Entwickelungsperiode im Frühjahr am reichsten an Proteïnstoffen; mit zunehmendem Alter werden sie stufenweise bis zum Herbst immer ärmer daran.

Im Juli und August ist das Laubfutter eiweissärmer und wegen stärkerer Verholzung schwerer verdaulich, als im Mai und Juni. Junges Laubfutter hat deshalb grösseren Futterwerth als altes. Die Blätter der Nadelbäume sind im Allgemeinen etwas ärmer an Eiweissstoffen als die der Laubbäume. Während die Trockensubstanz der Laubblätter durchschnittlich 12.36 % Eiweissstoffe enthält (S. 59), fand Schröder in Fichtennadeln (Ende Mai) nur 6.25, in Weisstannennadeln 6.87 % Eiweissstoffe; auch Fliche und Grandeau constatirten den geringeren Eiweissgehalt der Coniferen-Nadeln im Vergleich zu den Laubblättern.

Vor dem Abschluss ihrer Lebensthätigkeit, also vor dem Abfall im Herbst, geht in den Blättern der grösste Theil der noch vorhandenen Eiweissstoffe (mit den Phosphaten) in die Bastschichte der Zweige, Aeste und Stämme zurück, wird hier als Reservestoff abgelagert, um im nächsten

Frühjahr mit dem in den Zweigen, im Splintholz und in der Rinde enthaltenen Stärkemehl den sich entwickelnden Knospen und Blättern als Baumaterial für die neuen Zellen zu dienen.[1]) Die Eiweissstoffe werden dabei zur Bildung des Protoplasma und der Chlorophyllsubstanz, das Stärkemehl nach seiner Umwandlung in Zucker vorzugsweise zur Bildung der Cellulose-Membran verwendet.

Der Eiweissgehalt des im Frühjahr im äusseren Holzkörper (Splinte) aufsteigenden und aus Wunden (beim Bluten der Bäume) ausfliessenden Holzsaftes ist so gering, dass er für sich allein nicht befähigt ist, die wachsenden Knospen und Triebe zur Ausbildung zu bringen; es ist viel-

---

[1]) Diese Auswanderung nährender Stoffe aus Blättern vor ihrem Abfallen vermuthete schon im Jahre 1830 Professor Sprengel in Göttingen. In Erdmann's Journal f. techn. Chemie, 7. Bd. (1830), S. 262 sagt er: „Höchst wahrscheinlich treten manche nährende Stoffe aus dem Baumlaub, bevor es abfällt, in die Zweige zurück."

Mit den Eiweissstoffen und der Phosphorsäure findet in den Herbstblättern auch eine Auswanderung der Stärke und der Kalisalze statt, welche ebenfalls in den Zweigen und im Stamm als Reservenahrung abgelagert werden (vergl. S. 214).

Das Holz junger, entrindeter Zweige von Rhus elegans enthielt nach Dosbarres:

	Im Winter %	Im Frühjahr nach der Entfaltung der Knospen %
Trockensubstanz	72.16	66.70
Eiweissstoffe	9.42	2.25
Stärkemehl	17.31	1.57
Asche	1.60	1.23
Mit Phosphorsäure	0.073	0.042
„ Kali	0.364	0.264
„ Kalk	0.682	0.509

Die Abnahme der Eiweissstoffe in den Blättern vom Beginn der Vegetation im Frühjahr bis zum Absterben derselben im Herbst geht aus folgenden Beispielen hervor. In 100 Gewichtstheilen vollkommen trockener Blätter wurden an Eiweissstoffen gefunden:

Blattsorte	Mai	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Bemerkungen
In Eichenblättern	25.9	14.6	14.0	9.9	7.0	6.6	-	Chem. Ackersmann, 1866, S. 158.
„ Buchenblättern	28.2	18.9	19.3	17.8	14.3	12.0	7.8	Landw. Vers.-St., 1874, No. 1.
„ Lärchennadeln	28.7	18.2	10.7	6.9	7.1	5.5	—	Chem. Ackersmann, 1866, S. 158.

Fliche und Grandeau haben die Abnahme des Eiweissgehaltes mit zunehmendem Alter auch in den Blättern der Vogelkirsche, der Birke, Kastanie und Akazie nachgewiesen (Annales de Chimie et de Physique Ser. 5, Tome VIII, Août 1876, pag. 486).

mehr hiezu auch der eiweissreiche Saft nothwendig, mit dem die dünnwandigen Gefässbündel der inneren Rinde (die sog. Siebröhren oder Gitterzellen des Bastes) erfüllt sind.

Sommerdürre Blätter, d. h. solche, die im Hochsommer bei anhaltend trockenem Wetter dürr werden, enthalten nach Märcker's Untersuchungen fast doppelt so viel Eiweissstoffe (und Phosphorsäure) als die herbstlich abgefallenen Blätter, — ein Beweis, dass beim Vertrocknen der Blätter die Eiweisskörper und die Phosphorsäure im Blatte zurückbleiben und nicht in die Zweige und den Stamm zurückkehren. Aehnlich verhalten sich junge erfrorne Blätter, die den gleichen Eiweiss- und Phosphorsäuregehalt besitzen, wie normale Maiblätter (Schröder).

Die abgestorbenen und abgefallenen Herbstblätter des Waldes sind dagegen weit ärmer an Eiweissstoffen als die grünen lebenden Blätter. Am reichsten daran ist Buchenlaubstreu, dann folgt Fichtenstreu und zuletzt Kiefernstreu.[1]) Die verschiedenen Strohsorten enthalten ca. um die Hälfte weniger Eiweissstoffe als die Waldstreu, dagegen sind die Waldmoose eiweissreicher als die abgefallenen Blätter (S. 60).

3. Die jüngsten äusseren Holzschichten enthalten, so lange sie Saft führen, mehr Eiweissstoffe als die innere ältere Holzmasse, doch ist der Unterschied gering.

4. Die Rinde des Stammes und der Aeste ist stets beträchtlich reicher an Eiweissstoffen als das Holz, und zwar nimmt der Eiweissgehalt in der Rinde von aussen nach innen zu; die jungen inneren Rindenschichten mit Bast enthalten viel mehr Eiweissstoffe, als die äussere Borkenrinde.

Junge glatte Rinde ist immer eiweissreicher als alte borkige Rinde.

---

[1]) Vor Kurzem (Jan. 1881) liess ich im forstlich-chemischen Laboratorium der hiesigen Universität durch den Candidaten Ecarius vergleichende Analysen zwischen frischer Waldstreu (vorwiegend aus Fichtennadeln mit etwas Buchenlaub bestehend) und dem daraus gelieferten Humus vom k. Forstrevier Valepp (im bayr. Gebirge) ausführen. Nach Abzug der Asche fanden sich in der Trockensubstanz:

	in der frischen Streu	im Humus
an Kohlenstoff	46.88	62.29
„ Wasserstoff	6.72	5.53
„ Sauerstoff	44.67	28.87
„ Stickstoff	1.73	3.31

Der Stickstoffgehalt in der frischen Streu entspricht einem Eiweissgehalt von 10.8 %.

Nach Schröder's Untersuchungen enthält:

	Maximum	Minimum	Mittel
Buchenlaubstreu . .	9.06	7.81	8.31 %
Fichtenstreu . . .	7.44	6.00	6.62 %
Kiefernstreu . . .	7.18	4.18	5.69 %
		Gesammtmittel	6.87 % Eiweissstoffe.

Erstere wird daher auch im Nothfall vom Wild zur Aesung benutzt, während die Borke verschmäht wird.

Je mehr in den einzelnen Theilen des Baumes die Rinde im Verhältniss zum Holz zunimmt, je geringer also der Durchmesser der Holzsortimente wird, desto reicher müssen letztere an Eiweissstoffen werden. In den dünnsten Zweigen ist deshalb der Eiweissgehalt grösser als in den stärkeren Zweigen und älteren Aesten, in diesen wieder grösser als im Knüppel- und Stammholz. Ein Festmeter Reisigholz enthält somit mehr Eiweissstoffe als ein Festmeter Knüppelholz und dieser wieder mehr als Scheitholz. [1])

Der Eiweissgehalt des Holzes ist in den einzelnen Holzsorten zwar nicht von gleicher Grösse, aber nicht sehr wesentlich verschieden; viel grössere Unterschiede finden sich in den Zweigen und namentlich in den Blättern der Bäume. Im Winter ist das Holz eiweissärmer als im Sommer. Damit stimmt die Erfahrung überein, dass im Winter gefälltes Holz dauerhafter ist als im Sommer geschlagenes. [2])

5. Sterben Zweige und Aeste wegen zu starker Beschattung allmählich ab, wie es bei der natürlichen Reinigung geschlossener Holzbestände der Fall ist, so wandern von ihrem Absterben die Eiweissstoffe (mit der Phosphorsäure) bis auf einen kleinen Rest aus, weshalb das Dürr- oder Leseholz, welches mit den Blättern und Nadeln den grössten Theil der Bodendecke des Waldes bildet, eiweissärmer ist, als die frischen lebenden Zweige.

6. Wie in allen Pflanzensamen, so wird auch in den Samen der Waldbäume ein gewisser Vorrath von Eiweissstoffen, von stickstofffreien Kohlenhydraten (Stärkemehl) oder fetten Oelen und Mineralstoffen (insbesondere phosphorsauren Salzen) abgelagert, um später den Keimpflänzchen zur Nahrung zu dienen. In den Samen der Nadelhölzer und der meisten Laubhölzer finden sich neben Eiweissstoffen fette Oele, in den Eicheln und Kastanien Stärkemehl aufgespeichert. Reichliche Samenbildung kann nur auf solchem Boden stattfinden, der die erforderliche Stickstoffnahrung und hinreichende Mengen phosphorsaurer Salze enthält.

---

[1]) Im grossen Durchschnitt finden sich in berindetem Scheitholz 1.05, in berindetem Knüppelholz 1.29, im Gesammtreisigholz 3.27 % Eiweisstoffe (S. 63).

[2]) Die Eiweisstoffe, welche im Holze enthalten sind, ermöglichen bei Gegenwart von Feuchtigkeit die Ernährung jener Pilze, welche die Fäulniss des Holzes veranlassen und durch das Eindringen ihrer Mycelfäden die Zerstörung desselben herbeiführen. Ebenso liefern die Eiweisstoffe des Holzes den verschiedensten Insekten Nahrung, die durch ihr massenhaftes Auftreten die grössten Verwüstungen hervorbringen können. Je reicher mithin das Holz an Eiweisstoffen ist, um so vergänglicher muss es sein.

Die Erhaltung oder Conservirung des Holzes wird nicht nur durch Austrocknen, sondern zum Theil auch dadurch erreicht, dass man die Eiweisstoffe durch Auskochen oder Ausdämpfen mit Wasser so viel als möglich beseitigt oder dieselben durch Imprägniren des Holzes mit Kreosot, Chlorzink, Kupfervitriol, Quecksilberchlorid etc. bindet und unschädlich macht.

7. Der Eiweissgehalt nimmt in den Bäumen vom unteren Stammende gegen oben zu und erreicht sein Maximum in den Samen, Blättern und Zweigen, also in der Baumkrone.

8. Berechnet man den gesammten Eiweissgehalt der Waldbäume, so ergibt sich, dass derselbe nach Holzart verschieden ist. Aus den bis jetzt durchgeführten Untersuchungen geht hervor, dass unter den Laubbäumen die Rothbuche, unter den Nadelhölzern die Weisstanne am eiweissreichsten ist, dann folgt die Fichte und zuletzt die Kiefer (S. 68).

Wie stark der Eiweissgehalt der Bäume durch Boden-, Standorts- und Witterungsverhältnisse beeinflusst wird, lässt sich mit Bestimmtheit noch nicht sagen; dass aber durch starke Streunutzung der Eiweissgehalt in allen Theilen des Baumes geringer wird, ist für die Rothbuche durch Schröder nachgewiesen worden. Ebenso ist zweifellos, dass unter sonst gleichen Verhältnissen auf humusreichem Boden, dann auf mineralisch kräftigem Lehmboden mehr Eiweissstoffe producirt werden, als auf humusarmem Kies- oder sandreichem Boden. Welchen Einfluss die Bodenbeschaffenheit auf den Eiweissgehalt haben kann, geht aus Elementaranalysen hervor, welche Chevandier im Jahre 1846 mit verschiedenen Hölzern (sammt Rinde) angestellt hat, die verschiedenen Bodenarten entnommen waren. Aus dem Stickstoffgehalt derselben berechnen sich folgende Eiweissmengen in Procenten:

Holzart	Erwachsen auf Boden von			Mittel
	Buntsandstein	Vogesensandstein	Muschelkalk	
Rothbuche	5.81	7.25	3.31	5.45
Eiche	7.75	6.31	2.87	5.64
Hainbuche	7.19	4.31	3.19	4.89
Birke	6.50	4.87	4.37	5.25
Aspe	6.12	5.75	3.44	5.10
Erle	8.50	6.75	6.25	7.16

Durchgehends war der Eiweissgehalt verhältnissmässig sehr gross, am geeignetsten jedoch auf Muschelkalkboden.

Weitere Belege für die oben ausgesprochenen Sätze über die Vertheilung der Eiweissstoffe in den landwirthschaftlichen Culturgewächsen und in den Waldbäumen geben die Untersuchungen über den Stickstoffgehalt derselben, welche schon früher (S. 55 bis 74) mitgetheilt wurden. Man braucht nur die dort angegebenen Stickstoffprocente mit 6.25 zu multipliciren, um die dem Stickstoffgehalte entsprechende Eiweissmenge zu finden.

I. Mittlerer Eiweissgehalt der wichtigsten Nahrungsmittel im frischen Zustande.

	%		%
Magerer Käse	43.0	Weizenmehl	11.8
Linsen	26.0	Roggenmehl	11.0
Weisse Bohnen	24.5	Mais, geschält	11.0
Erbsen	22.5 [1]	Gerste, geschält	10.0
Essbare Pilze oder Schwämme:		Weissbrod (Semmel)	9.6
a. Trüffeln, getrocknet	35.0	Schwarzbrod	8.3 [3]
b. Champignon, lufttr.	21.0	Kuhmilch	4.1 [4]
c. Steinmorchel, lufttr.	21.8	Blumenkohl	2.8
d. gem. Speisemorchel, lufttr.	28.5	Winterkohl, Blätter	2.8
Ochsenfleisch, mageres	21.9	Spargel	2.3
Kalbfleisch	15.3 [2]	Rothkraut	2.2
Schellfisch	17.0	Spinat	2.2
Hühnerei (Eiweiss u. Dotter)	14.1	Reis	1.9
Eiweiss allein	13.3	Kartoffeln	2.0 [5]
Hirse	14.5		

---

[1]) Bei gleichem Wassergehalte hat das Fleisch unter allen Nahrungsmitteln den grössten Nährwerth. Die Hülsenfrüchte, Bohnen, Erbsen, Linsen sind unter den vegetabilischen Nahrungsmitteln die nahrhaftesten; sie kommen bezüglich ihres Nahrungswerthes dem Fleische sehr nahe. Etwas niedriger stehen die Eier, die Körnerfrüchte und das Brod. Durch Mischen von Weizenmehl und Erbsenmehl zu gleichen Theilen erhält man ein Nahrungsmittel, welches das Fleisch ersetzen kann. Nimmt man weniger Weizenmehl und gibt dafür einen Zusatz von Fett, so ist die Mischung leichter verdaulich und ebenso nahrhaft.

Alle Käsesorten zeichnen sich durch grosse Nährkraft aus. Brod und Käse (Topfenkäs) oder Sauermilch ersetzen dem Gebirgsbewohner in den Alpen das Fleisch.

[2]) Junges Kalbfleisch ist nicht nur ärmer an Nährstoffen, sondern auch schwerer verdaulich als Ochsen- und Schweinefleisch.

[3]) Das lockere Weissbrod wird leichter verdaut als das dichtere Roggenbrod, welches schwerer zu verdauen ist als Fleisch. Frisches Schwarzbrod ist wieder viel schwerer verdaulich als altgebackenes, weil ersteres sich beim Kauen im Munde zu Klumpen zusammenballt, die der Magensaft schwer durchdringt, während letzteres durch das Kauen zerkleinert wird, sich mit dem Mundspeichel besser vermischt und vom zersetzenden Magensaft leichter durchdrungen wird. Durch Zusatz von Fett (Butter) oder fettem Fleisch wird die Verdaulichkeit des Schwarzbrodes gefördert.

[4]) Die Frauenmilch ist ärmer an Eiweissstoffen, aber reicher an Fett und Milchzucker als die Kuhmilch; sie enthält kein Caseïn, sondern nur Albumin mit geringen Beimengungen anderer Eiweissstoffe; die Milchkügelchen derselben bestehen zum grössten Theil aus freien Fetttröpfchen (ohne Stroma), ferner ist sie von starker alkalischer Beschaffenheit und wird viel schwerer sauer als die Kuhmilch (Radenhausen, Ztschr. f. phys Chemie, 5. Bd. (1881), S. 13.

[5]) Je reicher die Kartoffeln an Stärkemehl sind, desto ärmer sind sie gewöhnlich an Eiweissstoffen (S. 197).

	%		%
Schneidebohnen	2.0	Getrocknete Pflaumen (mit	
Rapunzel	2.0	30 % Wasser) . . .	1.3
Schwarzer Rettig	1.6	Getrocknete Birnen (mit	
Weisskraut	1.4	29.6 % Wasser) . . .	1.7
Gelbe Rüben	1.5	Getrocknete Aepfel (mit	
Kohlrabi	1.3	32.4 % Wasser) . . .	1.1
Weisse Rüben	1.1	Frisches Obst und Beeren-	
Schwarzwurz	1.0 [1])	früchte	0.25—1.0 [2])
		Bier, bayerisches	0.4 [3])

II. Durchschnittlicher Eiweissgehalt der wichtigsten Futterstoffe im frischen Zustande.[4])

1. Körner.

	%		%
Lupinen, gelbe	35.3	Ackerbohnen	24.8
Futterwicken	27.9	Erbsen	22.7
Linsen	24.0	Weizen	13.0
		Weizenkleie, feine . . .	13.8 [5])

---

[1]) Unsere Gemüse (Kohlarten, Spinat, Rüben, Kartoffeln) sind weit ärmer an blut- und fleischbildenden Eiweissstoffen, als Milch, Brod etc., dagegen sind sie (besonders die Kartoffeln) reich an Kohlenhydraten. Auch die anorganischen Salze, namentlich Phosphate, tragen zum Nährwerth der Gemüse bei.

[2]) Obst und Beerenfrüchte haben einen noch viel geringeren Nährwerth als die Gemüse und sind nur ihres Wohlgeschmackes wegen als Genussmittel geschätzt. Von Nährsalzen enthalten sie namentlich Kaliumphosphat.

[3]) Das Bier ist seines Alkoholgehaltes wegen vorzugsweise ein Genussmittel. Als blut- und fleischbildendes Nahrungsmittel hat es wegen seines unbedeutenden Gehaltes an Proteïnsubstanzen sehr geringen Werth. Ungeachtet vielfältiger Untersuchungen ist man aber über die Natur der im Bier enthaltenen Proteïnstoffe, welche jedenfalls zum grössten Theil vom Kleber der Gerste abstammen, noch nicht im Klaren. Nach Mittheilungen der Brauerei-Versuchsanstalt in München sind in 1 l Bier im Mittel 4.5 g Eiweissstoffe enthalten; A. Vogel fand (1859) pro l durchschnittlich 6—7 g. Nehmen wir im Mittel 5 g an, so sind in 1 l Bier nicht mehr Eiweissstoffe enthalten als in $^3/_4$ eines Eies oder in 62 g Weissbrod (1 Dreipfennig-Weck). Durch Käse, Fleisch, Wurst können die fehlenden Eiweissstoffe ersetzt werden. Viel reicher ist das Bier an Extraktivstoffen (4—6 %), unter welchen Zucker und Dextrin vorherrschen. Starker Biergenuss begünstigt deshalb die Fettbildung. Obgleich das Bier ausserdem noch Nährsalze (Kalisalze und Phosphate) enthält, bleibt es immer ein sehr theueres Nahrungsmittel. Noch ärmer an Eiweissstoffen als das Bier ist der Wein, der hauptsächlich nur durch seinen Alkoholgehalt wirkt.

[4]) Dietrich u. König, Zusammensetzung und Verdaulichkeit der Futterstoffe. Berlin, Springer, 1874; dann E. Wolff, Landw. Kalender von Wentzel, Jahrg. 1880.

[5]) So wie im Ei der fettreiche, eiweissarme Dotter von dem Eiweiss umgeben ist, so sind auch in den Getreidekörnern die äusseren Theile (Kleie) reicher an Eiweissstoffen als

	%
Roggen	11.0
Roggenkleie	14.7
Dinkel (Spelz)	10.0
Hafer	9.8 [1]
Gerste	10.0
Mais	10.0
Eicheln, frisch	2.5
Eicheln, halbtrocken	4.0
Eicheln, geschält und getrocknet	5.6
Eicheln, enthülst, frisch	5.6
Eicheln, enthülst, an der Luft getrocknet	5.9
Rosskastanie, frisch	3.1
Rosskastanie, trocken	6.4 [2]
Bucheln, ganz u. vollkommen trocken	19.0 [3]
2. Stroh.	
Ackerbohnenstroh	10.2
Erbsenstroh	6.5
Futterwickenstroh	7.5
Lupinenstroh	5.4
Haferstroh	4.0
Wintergerstenstroh	3.3
Sommergerstenstroh	3.5
Winterroggenstroh	3.0
Winterweizenstroh	3.0
3. Grünfutter.	
Weidegras	3.5
Wiesengras, kurz vor der Blüthe	3.0
Luzerne, ganz jung	4.5
Rothklee (in der Blüthe)	3.4
Esparsette	3.2
Futterroggen	3.3
Lupinen	3.1
Buchweizen	2.0
Rübenblätter	2.3
Gemengfutter (Wicken und Hafer)	2.5
Kartoffelkraut (Oct.)	2.3
Futtermais	1.8
Baumlaub	4.0
4. Heu.	
Futterwicken	17.6
Luzerne	14.7
Esparsette	14.8
Rothklee	12.9
Incarnatklee	12.6
Lupine, gelb	13.4
Grummet	12.6
Alpenheu	12.2
Hochalpenheu aus Tyrol (Mittel aus 4 Analysen)	10.8 [4]
Hochalpenheu aus Tyrol (Mittel aus 4 Analysen)	13.4 [5]
Hochalpenheu aus den Berner Alpen	11.5

die inneren Theile des Korns (das Mehl). Brod aus kleienfreiem (gebeuteltem) Mehle ist daher ärmer an Eiweissstoffen und Salzen, als kleienhaltiges Schwarzbrod. Letzteres ist aber schwerer verdaulich als ersteres.

[1]) Mittel aus 120 Analysen (Grandeau).

[2]) Die Angaben über den Proteïnstoffgehalt der Eicheln und Rosskastanien weichen sehr von einander ab. Für Eicheln findet man auch 18 %, für Rosskastanien 17.19 % Proteïnkörper verzeichnet.

[3]) Forst- u. Jagdztg. 1877, S. 223.

[4]) E. Kramer, Oesterr. landw. Wochenblatt, 7. Jahrg. (1881), No. 8, S. 58.

[5]) v. Gohren u. Langer, Landw. Centralbl. 1874, S. 366.

	%		%
Hochalpenheu, Gesammtmittel a. diesen Analysen	12.0	Baumlaub, lufttrocken (Ende Juli)	10.6 [2])
Gutes Thalwiesenheu (Mittel von 46 Heuproben) .	10.1	5. Knollen- und Wurzelgewächse.	
Wiesenheu, mittl. Güte . .	9.7	Kartoffeln	2.0
Norwegisches Waldheu (Mittel aus 13 Sorten). .	8.5 [1])	Topinambur	2.0
		Runkelrübe	1.0

[1]) Centralbl. f. Agric.-Chemie, 9. Jahrg. (1880), S. 331.

[2]) Baumlaub als Futtermittel. Die Benutzung des Baumlaubes zur Fütterung der Schafe und Ziegen, seltener des Rindviehes, ist schon seit den ältesten Zeiten gebräuchlich. Je jünger die Blätter sind, desto mehr Nährwerth haben sie. Die Blätter der verschiedenen Baumarten werden als Futter nicht gleich hoch geachtet; am beliebtesten sind Ulmen-, Eschen-, Weissbuchen-, Linden- und Ahornlaub; die gerbstoffreicheren Pappel-, Birken-, Buchen-, Weiden-, Erlen-, Eichenblätter fressen die Schafe wegen ihres adstringirenden Geschmackes nicht so gern. Im nördlichen Schweden, wo die meisten der genannten Holzarten nicht mehr vorkommen, gibt man den Schafen Weiden- und Birkenlaub. In mehreren Gebirgsgegenden (Steiermark, Salzburg, Tyrol) werden an Ufern oder Abhängen Eschen und Ulmen eigens wegen Laubfütterung cultivirt. Die Ernte des grünen Laubes geschieht am besten Ende August oder Anfangs September, weil die Bäume zu dieser Jahreszeit durch die Entfernung der Blätter am wenigsten in ihrem Wachsthum beeinträchtigt werden. Immerhin sind zu dieser Zeit die Eiweissstoffe und Phosphate, dann Stärkemehl und Kalisalze nur theilweise in die Zweige und den Stamm zurückgekehrt; die Bäume verlieren daher durch diese Manipulation einen Theil ihrer Reservestoffe, was bei wiederholtem mehrjährigem Sammeln der Blätter eine Abnahme des Zuwachses zur Folge haben muss.

Für Ziegen, theilweise auch für Schafe ist in vielen Gebirgsgegenden Baumlaub das Hauptfutter; in futterarmen Jahren werden auch Pferde und Rinder damit gefüttert. Man kann annehmen, dass 1 Ctr. Futterlaub denselben Werth wie 1 Ctr. Wiesenheu hat.

Fichtennadeln als Viehfutter. In Hochgebirgsgegenden von Steiermark, Kärnten etc. werden die Nadeln der Fichte im gepulverten Zustande als Futterzusatz verwendet.

Das Einsammeln der Nadeln, oder vielmehr das Abhauen der Fichtenäste, geschieht im Frühjahre so lange die jungen Nadeln noch weich und von hellgrüner Farbe sind, gewöhnlich also Ende Mai oder Anfangs Juni. Die abgehauenen Fichtenäste werden in der Scheune auf den blossen Tennboden oder auf untergelegte Tücher ausgebreitet und durch Oeffnen der Scheunerthore der Sonnenwärme und dem Luftzuge so lange ausgesetzt, bis sämmtliche Nadeln von den Zweigen abgefallen sind. Die Nadeln werden dann auf Haufen zusammengekehrt, in Backöfen, Dörrstuben noch weiter getrocknet, und dann auf Mahlmühlen gemahlen, oder auf Gyps- oder Lohstampfen zu Pulver gestampft. Von diesem Fichtennadelmehl werden nun etwa 25 Pfund mit 1 Pfund Viehsalz vermengt und bei der Winterfütterung der Ochsen, Kühe, dem Häckerling statt Treber, Rüben etc. beigemengt.

Dieses Futter wird von den Rindern sehr gierig gefressen; die Milch soll dadurch keinen Beigeschmack erhalten (Fahrner, k. k. Oberförster in Mürzzuschlag in Steiermark).

Dass durch das frühzeitige Abhauen der Fichtenäste im Frühjahr die Bäume an Zuwachs weit mehr verlieren müssen, als beim Sammeln der Blätter im Herbst, ist selbstverständlich.

	%		%
Kohlrübe	1.3	Malzkeime	17.6
Mohrrübe	1.4	Roggenkleie	14.5
Stoppelrübe	0.8	Weizenkleie, grobe . . .	15.0
6. Gewerbliche Produkte und Abfälle.		Biertreber	4.9
		Zuckerrübenpresslinge . .	1.8
Fleischfuttermehl [1]) . . .	69.3	Roggenschlempe	1.6
Rapskuchen	25.3	Kartoffelschlempe	1.3 [2])
Leinkuchen	24.8		

Fleischfuttermehl, Oelkuchen, Malzkeime, Körner und Heu, dann Biertreber und das Stroh der Hülsenfrüchte sind demnach die besten Futterstoffe. Von Grünfutter stehen obenan die Kleesorten, Alpengras, Weidengras und Wiesengras, dann folgen Gemengfutter, zuletzt Rübenblätter und Rüben.

Die elementare Zusammensetzung der Eiweissstoffe. Es ist kaum möglich, die einzelnen im Pflanzen- und Thierkörper vorhandenen Eiweissstoffe im vollkommen reinen Zustande abzuscheiden und zu isoliren; dennoch wurde durch fortgesetzte Untersuchungen erkannt, dass sie unter sich zwar nicht vollkommen identisch sind, aber doch in ihren physikalischen Eigenschaften und chemischen Verhalten so grosse Uebereinstimmung zeigen, dass sich im thierischen Körper die vegetabilischen Eiweissstoffe, welche durch die Nahrung aufgenommen werden, sehr leicht in thierische Eiweissstoffe verwandeln.

Sie bilden die complicirtesten, d. h. die höchst zusammengesetzten Verbindungen des Pflanzen- und Thierreiches und enthalten als wesentliche Bestandtheile 5 Elemente: Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und geringe Mengen von Schwefel.

In den verschiedenen vegetabilischen Eiweissstoffen schwankt

der Kohlenstoffgehalt	zwischen	50.4 —54.8 %
„ Wasserstoffgehalt	„	6.8 — 7.3 %
„ Sauerstoffgehalt	„	22.8 —24.1 %
„ Stickstoffgehalt	„	15.18—18.7 %
„ Schwefelgehalt	„	0.4 — 1.8 %

So fand z. B. Ritthausen im Legumin aus weissen Gartenbohnen 15.18 % Stickstoff, im Conglutin aus gelben Lupinen 18.33, in demselben aus süssen Man-

[1]) Rückstände bei der Bereitung des Fleischextraktes erhalten.

[2]) Die Rückstände der Branntweinbrennereien, die sog. Schlempen, müssen nach dem angewandten Rohmaterial (Roggen, Kartoffeln, Mais, Reis), dann nach dem Quantum desselben nach der Dauer der Gährung etc. verschiedene Zusammensetzung haben. Der W differirt zwischen 87 und 92 %, der Gehalt an festen Stoffen zwischen 13 und

deln 18.70% Stickstoff. Auch die Eiweisskörper in den Oelsamen enthalten mehr als 18% Stickstoff.[1])

Sehr beachtenswerth ist, dass im lebenden Körper die Eiweissstoffe mit phosphorsauren Salzen (Phosphaten) so innig verbunden sind, dass es sehr schwer hält, sie von diesen Mineralstoffen ganz zu befreien. Beim Verbrennen hinterlassen sie deshalb stets eine Asche, welche neben etwas kohlensauren Salzen hauptsächlich aus phosphorsaurem Kalk, phosphorsaurer Magnesia und phosphorsauren Alkalien besteht. Phosphorsäure ist somit ein unzertrennlicher Begleiter der Eiweissstoffe und zur Bildung derselben unbedingt nothwendig.

Phosphor, den man bei Analysen in geringer Menge schon häufig als Bestandtheil der Eiweissstoffe gefunden hat, scheint darin nicht in organischer Verbindung, sondern als Phosphorsäure enthalten zu sein.

Wegen der Schwierigkeit ihrer Reindarstellung lässt sich die Zusammensetzung der Eiweissstoffe bis jetzt nicht einmal durch empirische Formeln sicher ausdrücken. Jedenfalls besitzen sie ein sehr hohes Moleculargewicht, was sich aus der für Hühnereiweiss (Albumin) berechneten Formel $C_{72}H_{112}N_{18}O_{22}S$ ergibt. In 1 Molekül desselben sind demnach nicht weniger als 225 Atome enthalten, gewiss ein Beweis für die höchst complicirte Zusammensetzung der Eiweisskörper.

Noch mehr fehlt uns jede gründliche Einsicht in die innere Natur oder in die chemische Constitution dieser wichtigen Körper. Bei dieser Sachlage ist es begreiflich, dass noch kein Eiweisskörper künstlich hergestellt werden konnte.

---

[1]) Eine ähnliche procentische Zusammensetzung wie die Eiweissstoffe haben die **Albuminoide**, wozu die stickstoffreichen organischen Bestandtheile der Horngebilde, das sog. Keratin (κέρας, Horn), dann das Osseïn, die leimgebende Substanz der Knochen, das Fibroin, ein Bestandtheil der Seide und der sog. Herbstfäden etc. gehören. Sie enthalten weniger Kohlenstoff, als die Eiweisskörper; der Schwefelgehalt ist in der leimgebenden Substanz sehr gering (0.5%), in der Hornsubstanz aber grösser als in den Eiweissstoffen (3—5%).

Alle thierischen Gewebe, welche leimgebende Substanz enthalten, wie die Knochen, Knorpel, das Geweih der Hirsche und Rehe, die Kalbfüsse, die Sehnen, das Bindegewebe, die Lederhaut (Corium), die Fischknochen und Fischschuppen, geben beim Kochen mit Wasser, namentlich in verschlossenen Gefässen bei erhöhtem Druck, Leim (Glutin), der noch in sehr verdünnten Lösungen (mit 1% Leim) beim Erkalten gelatinirt, während die Horngebilde, nämlich die Oberhaut, die Haare, Wolle, Federn, Nägel, Krallen, Klauen, Hufe, Hörner (wozu auch die „Gamskrückeln" gehören), durch Kochen mit Wasser zum Theil weich werden, aber keinen Leim geben und sich in Alkalien leicht auflösen. Sie sind zugleich viel reicher an organischen und ärmer an mineralischen Stoffen als die Knochengebilde. Der Stickstoffgehalt der Horngewebe (des Ochsenhornes, der Gamskrückeln etc.) ist deshalb auch weit grösser als der der Knochengebilde (der Knochen-, Hirsch- und Rehgeweihe); die ersteren verbreiten bei der Verbrennung einen viel stärkeren Geruch und hinterlassen weit weniger Asche als die letzteren.

Allgemeines Verhalten der Eiweisskörper.

Im reinen Zustande sind sie farblose oder schwach gelblich gefärbte, geruch- und geschmacklose, indifferente Körper, die im lebenden Organismus meistens amorph, theils gelöst (in den Pflanzen- und Thiersäften), theils ungelöst in fester, häufig aber organisirter Form auftreten. Bereits oben wurde erwähnt, dass man in vielen Pflanzensamen auch schon krystallisirte Proteïnstoffe vorgefunden hat (S. 603).

Manche Eiweissstoffe sind in Wasser löslich, andere unlöslich. Die löslichen gehen sehr leicht in den unlöslichen festen Zustand über. Einzelne „gerinnen" oder „coaguliren" schon, sobald sie den lebenden Körper verlassen haben, wie der Blutfaserstoff oder das Blutfibrin;[1]) andere gerinnen beim Erwärmen auf 60—70 °, wie das Eiweiss (Albumin), wieder andere scheiden sich aus Flüssigkeiten durch Einwirkung von Säuren oder Fermenten aus, wie der Käsestoff (das Thiercaseïn) aus der Milch beim Sauerwerden derselben.

Sowohl die löslichen als die unlöslichen Eiweisskörper bilden ausgetrocknet amorphe, hornartige, geruch- und geschmacklose Massen, die in Alkohol und Aether unlöslich sind. Die in Wasser löslichen können durch Verdunsten bei einer unter 50 ° liegenden Temperatur im trocknen Zustande erhalten werden und sind dann in kaltem Wasser wieder löslich. Die wässerige Lösung dreht den polarisirten Lichtstrahl bedeutend nach links.

Die unlöslichen Eiweissstoffe (z. B. Kleber im Mehl, Pflanzenkäsestoffe in Erbsen, Bohnen) lösen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur (ohne Erwärmen) in sehr verdünnter Kali- oder Natronlauge (Kaliwasser)[2]) oder in sehr verdünnten Säuren, in Essigsäure, Milchsäure, sehr verdünnten Mineralsäuren (20 cc Salzsäure auf 1 l Wasser) beim Erwärmen auf. Ebenso sind sie in concentrirter Essigsäure und in concentrirter Phosphorsäure beim Erwärmen lösbar.

Aus ihren Lösungen können die Eiweissstoffe durch Alkohol, Aether, Gerbsäure[3]), dann durch Phosphorwolframsäure (oder Phosphor-

---

[1]) Das Gerinnen des Blutes ausserhalb des lebenden Körpers ist eine Folge des Unlöslichwerdens des Blutfaserstoffs.

[2]) Man benutzt daher verdünnte Kali- oder Natronlauge als Lösungsmittel, um aus Pflanzen die in Wasser unlöslichen Eiweissstoffe auszuziehen.

Auch verdanken viele Eiweissstoffe ihre Lösung im Organismus kleinen Mengen von Alkalien. Nimmt man diese durch Säuren weg, so werden sie unlöslich und coaguliren. So ist z. B. der Käsestoff in der Milch nur durch vorhandenes Kali gelöst. Wird dieses durch Bildung oder durch künstlichen Zusatz einer Säure (Milchsäure, Essigsäure etc.) neutralisirt, so gerinnt die Milch unter Abscheidung des Käsestoffs. Ebenso werden die meisten Eiweissstoffe des Blutes nur durch die alkalische Beschaffenheit desselben in Lösung erhalten.

[3]) Gerbsäure fällt Eiweiss aus Pflanzensäften oder Pflanzenauszügen selbst bei ausserordentlich grosser Verdünnung. Die gelösten Eiweissstoffe im Bier lassen sich

molybdänsäure)[1]), durch Kreosot, concentrirte Mineralsäuren, sowie durch verdünnte Lösungen vieler Metallsalze, namentlich durch Eisen-, Kupfer-, Blei-, Quecksilber- und Silbersalze niedergeschlagen werden. Im letzteren Falle bilden sich unlösliche Verbindungen der Eiweisskörper mit Metallen (Kupferalbuminat etc.)[2])

Es hat daher keine Schwierigkeit, aus irgend einer Flüssigkeit, z. B. aus Pflanzensäften, aus einem wässerigen Pflanzenauszug (von Blättern, Samenkörnern, Keimpflanzen etc.), oder aus anderen neutralen, sauren oder alkalischen Lösungen die darin enthaltenen Eiweissstoffe vollständig zu entfernen und von anderen gelösten Stoffen, wie z. B. von stickstoffhaltigen Amidverbindungen, Nitraten, Ammoniaksalzen etc. zu trennen.

Werden sauer reagirende Flüssigkeiten durch etwas Natronlauge oder Sodalösung, alkalisch reagirende durch eine Säure möglichst vollständig neutralisirt, so bildet sich auf Zusatz von gelöstem essigsaurem Eisenoxyd (dargestellt durch Auflösen von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat in Essigsäure) oder auf Zusatz einer verdünnten Kupfersulfatlösuug (Kupfervitriol) oder einer Lösung von essigsaurem Blei (Bleizucker) ein Niederschlag, welcher die Eiweisskörper unverändert in Verbindung mit den Metallen (Eisen, Kupfer oder Blei) enthält.[3]) Diese Metallalbuminate lösen sich in verdünnten Säuren und Alkalien leicht auf.

Man kann dieses Verhalten auch zur quantitativen Bestimmung gelöster Eiweisskörper benutzen. Zu diesem Zweck versetzt man die neutrale oder vollkommen neutral gemachte Flüssigkeit mit verdünnter Kupfervitriollösung etc., bis sämmtliche Eiweisskörper gefällt sind, löst dann den Niederschlag in Kaliwasser (sehr verdünnter Kalilauge) auf und fällt ihn aus der blauvioleten Lösung wieder unverändert durch Zufügung einer Säure bis zur Neutralisation. Man sammelt ihn dann auf einem Filter, wäscht ihn gut aus, ermittelt nach dem Trocknen durch Verbrennen mit Natronkalk seinen Stickstoffgehalt (S 81) und berechnet daraus durch Multiplication mit 6.25 die Menge der Proteïnstoffe (Ritthausen).

(am besten nach Entfärbung desselben mit Knochenkohle) durch Zusatz einer Gerbsäure-Lösung leicht nachweisen.

[1]) Phosphorwolframsäure fällt Eiweissstoffe, ebenso Alkaloide aus angesäuerten Lösungen vollständig.

Eine Vorschrift für die Bereitung von krystallisirter Phosphorwolframsäure von Scheibler findet sich in der Ztschr. f. Rübenzuckerindustrie, 24. Bd., S. 179.

[2]) Wegen der Unlöslichkeit der Verbindungen der schweren Metalle mit Eiweisskörpern benutzt man Hühnereiweiss als Gegenmittel bei Vergiftungen mit Metallsalzen.

Wird Holz behufs seiner Conservirung mit Kreosot oder mit Metallsalzen (Chlorzink, Kupfervitriol, Quecksilberchlorid oder Sublimat etc.) imprägnirt, so gehen die betreffenden Metalle mit den im Holze enthaltenen Eiweissstoffen ebenfalls unlösliche Verbindungen ein, die den Pilzen nicht mehr zur Ernährung dienen können.

[3]) Der Niederschlag mit Bleizucker enthält auch Schwefelsäure und Phosphorsäure, dann Pflanzensäuren, die im Pflanzenextrakt enthalten waren, weil diese Stoffe mit Blei unlösliche Verbindungen geben.

Leichte Zersetzbarkeit der Eiweissstoffe.

Eine sehr charakteristische Eigenschaft der Eiweissstoffe ist ihre leichte Veränderlichkeit und Zersetzbarkeit. In keiner anderen organischen Substanz sind die Elemente und Atomgruppen in so locker gebundenem und leicht beweglichem Zustande vereinigt als in diesem.

Man kann Zersetzungen der Eiweisskörper auf verschiedene Weise veranlassen:

a. Werden Eiweisskörper mit verdünnter Kalilauge erwärmt, so lösen sie sich unter theilweiser Zersetzung und unter Bildung von Schwefelkalium auf. Letztere Verbindung gibt sich auf Zusatz von essigsaurem Blei durch die Bildung von schwarzem Schwefelblei zu erkennen.[1])

Sättigt man die alkalische Lösung mit einer Säure, z. B. mit verdünnter Essigsäure, so scheidet sich ein weisser oder gelbgrauer Körper aus, der den ursprünglich gelösten Eiweissstoffen sehr ähnlich ist und auch noch Schwefel enthält. Mulder hielt diesen Körper früher fälschlich für eine schwefelfreie Substanz, nannte ihn Proteïn und betrachtete dieselbe als die Grundlage aller Eiweissstoffe. Später hat man sich von der Unrichtigkeit dieser Anschauung überzeugt.

b. Sehr leicht zersetzen sich die Proteïnstoffe beim Erhitzen; sie schwärzen sich, verbreiten dabei einen unangenehmen Geruch nach verbranntem Horn oder verbrannten Federn, Haaren u. dergl. und liefern alkalisch reagirende ammoniakhaltige Dämpfe.[2]) Bei der trocknen Destillation bilden sich neben Wasser reichliche Mengen empyreumatischen Oels (Dippel's Oel), kohlensaures Ammoniak, flüchtige organ. Basen und Schwefelverbindungen.

c. Im feuchten Zustande gehen die Eiweissstoffe durch Einwirkung gewisser organisirter Fermente oder mikroskopisch kleiner Keime von Spaltpilzen (Bacterien), welche im Staube der Luft und im Wasser enthalten sind, sehr leicht und rasch, sowohl bei Luftzutritt als bei Luftabschluss in Fäulniss über, wobei sich Wasserstoffgas, Grubengas, Kohlensäure, verschiedene übelriechende Gase (Ammoniak, Schwefelammonium) und flüchtige Fettsäuren (Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure), dann mehrere flüchtige organische Basen (Aethylamin, Trimethylamin), endlich Amidverbindungen (Leucin und Tyrosin) und andere zum Theil noch unbekannte Körper bilden.[3])

---

[1]) Damit ist zugleich nachgewiesen, dass die Eiweisskörper schwefelhaltig sind. — Auch die Horngebilde: Wolle, Haut, Haare, Klauen, Hufe u. s. w. lösen sich in Kali- und Natronlauge oder in Sodalösung auf.

[2]) Frisch getrocknete Tabaksblätter sind so reich an Eiweissstoffen, dass sie beim Verbrennen ebenfalls einen widerlichen Geruch nach verbranntem Horn verbreiten. Bei der Zubereitung des Tabaks sucht man die Eiweissstoffe durch Gährung möglichst zu zerstören.

[3]) Da thierische Substanzen der Hauptsache nach aus Eiweissstoffen bestehen, so

Der stinkende ekelhafte Geruch, welchen die Eiweisskörper bei der Fäulniss annehmen und der auch für die frischen, sauer reagirenden menschlichen Excremente (Faeces) charakteristisch ist, wird durch die Zersetzungsprodukte der Eiweissstoffe, vorzugsweise durch die flüchtigen Fettsäuren und durch zwei flüchtige, widerwärtig riechende Substanzen verursacht, die bei der Fäulniss der Eiweissstoffe gebildet werden und unter dem Namen Indol und Skatol bekannt sind.[1]) Erst später bei fortgesetzter Fäulniss nehmen die Excremente alkalische Reaktion an und entwickeln Schwefelwasserstoff und kohlensaures Ammoniak (Schwefelammonium).

d. Dieselben Zersetzungsprodukte wie bei der Fäulniss liefern die Eiweisskörper beim Schmelzen mit Kalihydrat. Zunächst entwickelt sich dabei Ammoniak, worauf bald auch Wasserstoff und flüchtige nach Faeces (Menschenkoth) riechende Substanzen auftreten. Im Rückstand bleiben Kalisalze flüchtiger Fettsäuren (Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure u. a.), sowie Leucin und Tyrosin.

e. Beim Kochen mit verdünnten Säuren (Schwefelsäure oder besser Salzsäure und etwas Zinnchlorür) werden die Eiweissstoffe ebenfalls zersetzt unter Bildung von Ammoniak, das mit den Säuren verbunden bleibt, und einer grossen Anzahl von Amidkörpern (Amidosäuren), wie Glutaminsäure, Asparaginsäure, Leucin, Tyrosin[2]) u. a.

Alle bis jetzt untersuchten Eiweisskörper liefern bei der Einwirkung von Säuren dieselben Zersetzungsprodukte, nur ist das relative Mengenverhältniss derselben nicht stets das gleiche.

f. Wesentlich dieselben Zersetzungsprodukte entstehen beim Erhitzen der Eiweissstoffe mit Barytwasser auf 150° (Schützenberger).

g. Durch Einwirkung oxydirender Stoffe, z. B. beim Erwärmen der Eiweissstoffe mit verdünnter Schwefelsäure und Mangansuperoxyd (Braunstein) oder Kaliumbichromat entstehen als Zersetzungsprodukte wieder flüchtige Fettsäuren (Ameisensäre, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure), dann Benzoësäure und Aldehyde dieser Säuren (u. a. Benzaldehyd), endlich Blausäure, Ammoniak und flüchtige Basen, die an Säuren gebunden im Rückstand bleiben.

---

müssen sie, namentlich im Sommer bei höherer Temperatur, viel leichter und schneller in Fäulniss übergehen, als die eiweissarmen Pflanzenstoffe. Unter den letzteren sind es wieder die eiweissreichen Samen (Erbsen, Bohnen, Getreidekörner), welche mit Wasser in Berührung am leichtesten faulen.

[1]) Das Indol, C_8H_7N oder $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_2 \diagdown \\ \diagdown N = \diagup\end{matrix}CH$, eine unangenehm aromatisch riechende Substanz, bildet den gemeinsamen Kern oder die Muttersubstanz der Verbindungen der Indigogruppe (S. 577). Bei Gelegenheit der Darstellung desselben aus Indigo hat A. Baeyer auch Skatol aus Indigo erhalten, das aber keinen fäkalartigen, sondern einen stechenden Geruch besitzt; es ist daher zu vermuthen, dass das bei der Fäulniss der Eiweissstoffe sich bildende Skatol seinen unangenehmen Geruch nur anhaftenden Beimengungen verdankt.

[2]) Auch Amidsubstanzen (Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure) entstehen neben Peptonen bei der Verdauung der Eiweissstoffe im thierischen Organismus in Folge der Zersetzung derselben durch Einwirkung gewisser Fermente des Magensaftes und des Bauchspeichels.

Diese Thatsache, dass alle Proteïnstoffe bei der Fäulniss, beim Schmelzen mit Kalihydrat, beim Kochen mit verdünnten Säuren, dann beim Erhitzen mit Barytwasser und bei der Verdauung der Hauptsache nach dieselben Zersetzungsprodukte liefern, beweist die nahe innere Verwandtschaft der Proteïnkörper. Man kann daraus den Schluss ziehen, dass sich an der Constitution derselben wahrscheinlich die stickstoffhaltigen Amidkörper betheiligen und als wesentliche Bestandtheile der Eiweissstoffe auftreten. Vermuthlich sind Asparaginsäure und Glutaminsäure im Eiweissmolekül als Asparagin und Glutamin enthalten, die das Ammoniak liefern, welches bei der Zersetzung der Eiweissstoffe durch Säuren etc. stets auftritt (vergl. Amidverbindungen im nächsten Kapitel).

Erkennungsmittel für Eiweisstoffe. Es gibt mehrere so charakteristische Erkennungsmittel für Eiweissstoffe, dass einige derselben auch benutzt werden, um Proteïnstoffe unter dem Mikroskop in Pflanzengeweben nachzuweisen.

1. Zur Entdeckung sehr geringer Mengen von Eiweissstoffen in gelöster oder ungelöster (fester) Form benutzt man das Millon'sche Reagens.[1]) Man erwärmt zu diesem Zwecke die damit versetzte Flüssigkeit oder das damit angefeuchtete Pflanzengewebe auf 60 bis 100°. Selbst wenn nur Spuren von Eiweissstoffen vorhanden sind, entsteht eine rothe (ziegelrothe oder violetrothe) Färbung.[2])

2. Alle Eiweissstoffe (Hühnereiweiss, Käse, Legumin aus Bohnen, Kleber aus Weizenmehl etc.) geben auf Zusatz einer alkalischen Kupfervitriollösung (verdünnter Kupfervitriollösung und etwas Kalilauge) eine schöne violete Färbung.

Feste Körper betupft man mit Kupfervitriollösung, hierauf mit Kalilauge, und spült das überschüssige Kupferoxydhydrat mit Wasser ab, worauf sie violet gefärbt erscheinen. Die Reaktion tritt in einer eiweisshaltigen Flüssigkeit nicht ein, wenn die Kalilauge vor der Kupfervitriollösung zugesetzt wird.

Es ist dies die gebräuchlichste Methode zur mikrochemischen Nachweisung der Proteïnstoffe in Pflanzengeweben. Man bringt die Schnitte in eine concen-

---

[1]) Dasselbe besteht aus einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, welche ein wenig salpetrige Säure enthält. Man bereitet diese Flüssigkeit durch Auflösen von 1 Thl. Quecksilber in 1 Thl. kalter concentrirter Salpetersäure von 1.41 spec. Gew. und Verdünnen der Lösung mit Wasser auf das doppelte Volumen. Nach mehrstündigem Stehen giesst man die klare Flüssigkeit vom krystallinischen Niederschlage ab. Eine andere Methode der Darstellung besteht darin, dass man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd möglichst neutral macht, indem man sie längere Zeit mit Quecksilberoxyd in Berührung lässt, und dann einige Tropfen höchst verdünnter rauchender Salpetersäure hinzusetzt.

[2]) Auf Peptone wirkt das Millon'sche Reagens ebenso ein, wie auf Eiweisstoffe.

trirte Auflösung von Kupfervitriol, wäscht sie nach einiger Zeit sorgfältig aus und setzt Kalilösung hinzu. Bei Gegenwart gelöster Proteïnstoffe nimmt der Zellinhalt eine schöne violete Färbung an, ebenso färben sich ungelöste Proteïnsubstanzen in den Zellen.

Sind neben den Eiweissstoffen Zucker oder dextrinartige Substanzen oder Säuren vorhanden, die in alkalischer Lösung lösliche Kupferoxydverbindungen geben, so wird die violete Färbung verdeckt und die Flüssigkeit wird um so tiefer blau, je mehr von solchen Stoffen vorhanden ist.[1])

Aus dem Ausbleiben der violeten Färbung kann man daher nicht sicher auf die Abwesenheit von Proteïnstoffen schliessen, weil möglicherweise andere Substanzen die Färbung verdeckt haben.

3. Erwärmt man feste Proteïnsubstanzen mit concentrirter Salpetersäure, so färben sie sich gelb, besonders auf Zusatz von Kalilösung oder Ammoniak.[2])

4. Versetzt man feste oder gelöste Eiweisskörper mit starkem Zuckerwasser und hierauf mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure (3 Thleile Schwefelsäure und 1 Theil Wasser), so nehmen sie anfangs eine rothe, später violetrothe Färbung an.[3])

5. Concentrirte Salzsäure färbt Eiweissstoffe beim Erwärmen violet oder blau.

Samen, die viel Proteïnstoffe enthalten, oder Mehl färben sich beim Uebergiessen mit Salzsäure zuerst violet, dann dunkelblau.

6. Löst man Eiweissstoffe in Eisessig (concentrirter Essigsäure) und fügt zu ihrer Lösung concentrirte Schwefelsäure, so färbt sich diese sehr schön violet.

7. Jodtinktur färbt die Eiweisskörper, z. B. das in den Zellen enthaltene Plasma, gelb bis braun.

Setzt man zu Hühnereiweiss wässerige Jodlösung, oder legt man durch Kochen coagulirtes Eiweiss in wässerige Jodlösung, so färbt sich dasselbe allmählich durch und durch braun.

8. Gelöstes Anilinblau, neutrale rothe Carminlösung oder andere gelöste Farbstoffe färben die Proteïnstoffe mehr oder weniger lebhaft. Sehr beachtenswerth ist, dass das lebende Protoplasma in den Zellen keine Farbstoffe aufnimmt, während es dieselben nach eingetretener Tödtung mit grosser Begierde aufsaugt und sich intensiv färbt.[4])

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Ch., 7. Bd., S. 266.

[2]) Wolle, Seide, thierische Haut, welche aus Körpern bestehen, die den Albuminaten sehr nahe stehen, färben sich mittelst Salpetersäure auch gelb. Die Finger der Chemiker zeigen häufig diese Färbung.

[3]) Diese Probe ist unzuverlässig, weil Fette aus Galle sich ähnlich verhalten, und manche Glucoside (Salicin, Coniferin) und Alkaloide (Veratrin) durch Schwefelsäure allein eine ähnliche Färbung annehmen.

[4]) Darauf beruht ein einfaches Mittel, sich rasch unter dem Mikroskop über die Menge todter, unbrauchbar gewordener Zellen in einer Hefe zu orientiren. Man fügt

9. Handelt es sich speciell um den Nachweis von gelöstem Eiweiss (Albumin) in Flüssigkeiten, z. B. in Pflanzensäften, Pflanzenextrakten, im Urin solcher Menschen, die an der Bright'schen Krankheit leiden [1]), so kann dasselbe schon durch die eintretende Gerinnung beim Kochen erkannt werden. Gibt eine Probe beim Kochen eine Trübung oder einen Niederschlag, der durch Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure nicht gelöst wird, so ist Eiweiss vorhanden. [2])

Ein vorzügliches Reagens auf Eiweiss im Harn ist auch Pikrinsäure. Dieselbe wird in Wasser gelöst, einige Cubikcentimeter der Lösung in ein Reagensglas gegeben und dann tropfenweise der fragliche Harn zugefügt. Der Eiweissgehalt zeigt sich als charakteristische Wolke.

10. Die empfindlichste Reaktion auf gelöste Eiweissstoffe ist die mit Ferrocyankalium und Essigsäure. Säuert man die zu prüfende Flüssigkeit (Pflanzensäfte, wässerige Pflanzenauszüge, Urin etc.) mit Essigsäure schwach an, setzt dann einige Tropfen Ferrocyankaliumlösung (Blutlaugensalzlösung) hinzu und erwärmt schwach, so entsteht selbst beim Vorhandensein äusserst geringer Mengen von Albumin sofort eine Trübung und beim Hinstellen in kurzer Zeit eine flockige gelbliche Ausscheidung.

Diese ausserordentlich empfindliche Reaktion ist auch für Harnuntersuchungen zu empfehlen (Bödecker's Methode).

Löst man feste Proteïnstoffe in concentrirter Essigsäure durch Erwärmen auf, so kann man dieselben aus der verdünnten essigsauren Lösung selbst beim Vorhandensein äusserst geringer Mengen ebenfalls durch Ferrocyankalium als weisse oder gelbliche Niederschläge fällen.

Quantitative Bestimmung der Eiweisskörper.

Um ein Urtheil über den Nährwerth eines Futtermittels oder eines Nahrungsmittels zu gewinnen, ist neben der Prüfung auf die Verdaulichkeit in erster Linie eine Bestimmung seines Gehaltes an Eiweissstoffen erforderlich.

Früher hat man angenommen, dass der Stickstoff in den Pflanzen fast ausschliesslich in Form von Eiweissstoffen vorhanden sei und hat

---

der Hefenprobe auf dem Objekträger einen Tropfen Anilinblau in Glycerin gelöst zu. Die todten, unwirksamen Hefenzellen färben sich nach einigen Secunden in ihrem Protoplasma tiefblau, während die jungen kräftigen Hefezellen ungefärbt bleiben (C. Lintner).

O. Löw hat beobachtet, dass lebendiges Protoplasma alkalische Silber- und Kupferlösung reducirt, todtes dagegen ohne Einwirkung ist.

[1]) Normaler Harn vom gesunden Menschen ist frei von Eiweiss. Bei verschiedenen Krankheiten, namentlich aber bei jenem Nierenleiden, das als Bright'sche Krankheit bekannt ist, finden sich stets grössere oder geringere Mengen von Eiweiss (Albumin) im Harne. Bisweilen ist der Eiweissgehalt so bedeutend, dass beim Erhitzen in einer Proberöhre die ganze Flüssigkeit zu einem gelblichweissen Coagulum erstarrt.

[2]) Wird der Niederschlag durch Salpetersäure aufgelöst, so bestand er aus phosphorsaurem Kalk (Menschenharn) oder aus kohlensaurem Kalk (Harn von Pflanzenfressern).

deshalb bei der grossen Schwierigkeit der Isolirung derselben ihren Gehalt in Futtermitteln, Blättern, Holz, Samen, Knollen etc. dadurch ermittelt, dass man die Gesammtmenge des Stickstoffs nach der Will-Varrentrapp'schen Methode durch Verbrennen mit Natronkalk (S. 81) feststellte und aus dieser den Gehalt an Eiweisskörpern berechnete.

Behufs dieser Berechnung nimmt man als mittleren Stickstoffgehalt derselben 16 % an. 100 durch diese Zahl dividirt gibt als Quotient 6.25. Multiplicirt man daher die ermittelten Stickstoffprocente mit dem Faktor 6.25, so gibt das Produkt den procentischen Gehalt der untersuchten Substanz an Eiweisskörpern an.

Wie oben erwähnt, schwankt aber der Stickstoffgehalt der verschiedenen vegetabilischen Proteïnsubstanzen zwischen 15.18 bis 18.70 %. Nach Ritthausen's Untersuchungen darf man für die Getreidesamen und für die Samen der Hülsenfrüchte einen mittleren Stickstoffgehalt von 16.66, für die Lupinen, für die meisten Oelsamen und Mandeln einen Stickstoffgehalt von mindestens 18 % annehmen, wesshalb man den gefundenen Procentgehalt des Stickstoffs statt mit 6.25 mit dem Faktor 6, oder beziehungsweise mit 5 zu multipliciren hätte, um den Eiweissgehalt für diese Pflanzentheile zu finden. Daraus folgt, dass die durch Multiplication des Gesammtstickstoffs mit 6.25 erhaltenen Eiweissprocente nur annähernd richtig sein können.

Diese bisher allgemein üblich gewesene Bestimmungs-Methode der Eiweissstoffe leidet aber noch an einem anderen, viel grösseren Fehler. Neuere eingehende Untersuchungen der Futtermittel und anderer Pflanzentheile lehren nämlich, dass nur in den Samen und wahrscheinlich auch in den gereiften Pflanzen der Stickstoff vorzugsweise in Form von Eiweissstoffen vorhanden ist, dass aber in allen grünen Pflanzen, insbesondere in den jungen Futterpflanzen, dann in den Blättern, Wurzeln, Knollen, Keimpflanzen u. s. w. neben den Eiweissstoffen oft in sehr beträchtlichen Mengen noch andere stickstoffhaltige nicht-eiweissartige Substanzen enthalten sind, die durch Zersetzung der Eiweissstoffe gebildet werden, und die wir im nächsten Abschnitt als Amidkörper kennen lernen werden. In vielen Keimpflanzen treten als stickstoffhaltige Bestandtheile noch peptonähnliche Körper, in anderen Gewächsen in beachtenswerther Menge Alkaloide, wieder in anderen stickstoffhaltige Glucoside, Nitrate (in Runkelrüben, im Tabak) oder Ammoniaksalze auf. Die meisten landwirthschaftlichen Kulturgewächse und speciell die Futterpflanzen sind aber so arm an diesen letztgenannten Stickstoffverbindungen, dass bei ihrer Untersuchung im Wesentlichen nur auf die Eiweissstoffe und auf ihre Zersetzungsprodukte (Amidkörper) Rücksicht genommen werden muss.

Um daher für agrikultur-chemische Zwecke den Eiweissgehalt einer Pflanzensubstanz, oder vielmehr die demselben entsprechende Stickstoffmenge, genauer bestimmen zu können, als es bisher geschah, muss ein

anderes Verfahren befolgt werden, das sich darauf gründet, dass sowohl die löslichen Eiweissstoffe, als auch alle nicht eiweissartigen Stickstoffverbindungen (Amidkörper) aus den zerkleinerten Pflanzentheilen durch Wasser (oder verdünnten 40procentigen Alkohol) ausgezogen und vollständig in Lösung gebracht werden können, während die unlöslichen Eiweissstoffe im Rückstand bleiben.

Nach der von E. Schulze in Zürich vorgeschlagenen Methode werden die möglichst zerkleinerten, fein zerriebenen Futterstoffe etc. mit Wasser oder einem andern geeigneten Lösungsmittel extrahirt, aus den Extrakten das gelöste Eiweiss nach dem Ritthausen'schen Verfahren durch verdünnte Kupferlösung oder durch Aufkochen mit essigsaurem Eisenoxyd (S. 619) niedergeschlagen und so von den Amidverbindungen getrennt, die in Lösung bleiben. [1]) Der Niederschlag, welcher die Eiweissstoffe an Kupferoxyd oder Eisenoxyd gebunden enthält, wird abfiltrirt, ein abgemessener Theil des vom Eiweiss befreiten Filtrats (nachdem man dasselbe vermittelst Schwefelwasserstoff von gelöstem Kupfer befreit hat) in Hofmeister'schen Glasschälchen nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zur Trockne eingedampft und der Stickstoffgehalt des Rückstandes durch Verbrennen mit Natronkalk bestimmt. Aus der Differenz zwischen der so gefundenen Stickstoffmenge und dem Gesammtstickstoff der Pflanzensubstanz ergibt sich der Stickstoffgehalt der Eiweisssubstanzen.

Statt eines abgemessenen Theiles des eiweissfreien Filtrats kann man auch den Niederschlag des Eiweisses mit Metalloxyden zur Stickstoffbestimmung verwenden. [2]).

E. Schulze und J. Barbieri haben nach dieser Methode einige vegetabilische Substanzen untersucht und gefunden, dass von dem Gesammtstickstoff

---

[1]) Ob die Eiweissstoffe aus dem Filtrat vollständig beseitigt sind, kann man durch die empfindliche Eiweissreaktion mit Ferrocyankalium und Essigsäure leicht erkennen. Zuvor muss man aber vermittelst Schwefelwasserstoff das in Lösung befindliche Kupfer niederschlagen.

Vor Kurzem hat Stutzer eine Modification obiger Methode vorgeschlagen, die darin besteht, dass man die zerkleinerten Futtermittel mit Wasser übergiesst, die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, dann breiförmiges Kupferhydrat hinzufügt, den Niederschlag abfiltrirt, mit heissem Wasser auswäscht, durch Behandlung mit absolutem Alkohol und darauf folgendes Austrocknen bei 100° vom Wasser befreit und sodann für die Stickstoffbestimmung verwendet. Stutzer zieht diese Methode der ursprünglichen deshalb vor, weil das bei letzterer zur Erlangung genauer Resultate erforderliche genaue Neutralisiren der Extrakte, namentlich dann mit Schwierigkeiten verbunden ist, wenn letztere stark gefärbt sind (Journ. f. Landw. 1880, S. 103).

[2]) Landw. Versuchs-Stat., 26. Bd. (1880) S. 213.

in Lupinensamen (schalenfrei)	8.17 %	auf	die	Eiweissstoffe	u.	0.22 %	auf	die Amidkörper
in Sojabohnen (schalenfrei)	6.32 %	„	„	„		„ 0.28 %	„	„ „
in Birkenblättern . .	3.11 %	„	„	„		„ 1.06 %	„	„ „
im jungen Gras . . .	1.55 %	„	„	„		„ 0.46 %	„	„ „
in 11—12 tägigen Finsterkeimlingen von Lupinen	3.40 %	„	„	„		„ 5.64 %	„	„ „
in 12 täg. Finsterkeimlingen anderer Samen	2.33 %	„	„	„		„ 6.01 %	„	„ „ kommen.

Die Bildung der Eiweisskörper in den Pflanzen.

Die Pflanzenwelt hat die wichtige Aufgabe, Eiweissstoffe fortwährend neu zu erzeugen, weil der thierische Körper gänzlich unfähig ist, diese höchst wichtigen Stoffe aus unorganischen Rohmaterialien zu produciren; er vermag nur die ihm durch die Nahrung zugeführten vegetabilischen Eiweissstoffe zu assimiliren und so umzuändern, dass sie zur Bildung von Blut, Fleisch, Milch, überhaupt zum Aufbau seines Körpers dienen können.

Die Eiweissstoffe, welche die pflanzenfressenden Thiere zur Blut- und Fleischbildung bedürfen, werden demnach nicht in ihrem Körper erzeugt, sondern sind schon im Grase und anderen Futterstoffen enthalten; sie erleiden nur unbedeutende Veränderungen, um Bestandtheile des Thierkörpers zu werden.

Wie die Neubildung von Eiweiss durch Synthese in den Pflanzenzellen stattfindet, ist uns zum grössten Theil noch unbekannt. Wir wissen nur aus den Untersuchungen von Emmerling[1]), dass dies bei den grünen Pflanzen vorwiegend in den Blättern geschieht, dass aber auch das farblose Protoplasma in den chlorophyllfreien lebenden Zellen die Fähigkeit hat, Eiweissstoffe zu bilden. Es können deshalb nicht nur die grünen Pflanzen, sondern auch die chlorophyllfreien Pilze Eiweissstoffe erzeugen.

In letzter Instanz bedarf jede grüne Pflanze zur Produktion der Eiweisskörper als Nährstoffe eine gewisse Menge von Kohlensäure, Wasser, Ammoniak- oder salpetersauren Salzen (Nitrate), ferner schwefelsaure Salze (Sulfate) und phosphorsaure Salze (Phosphate), welche (mit Ausnahme der Kohlensäure, die durch die Blätter der atmosphärischen Luft entzogen wird) durch die Wurzeln aus dem Boden aufgenommen werden. Die Nitrate oder Ammoniaksalze liefern den zur Eiweiss-Produktion erforderlichen Stickstoff, die Sulfate den Schwefel und die Phosphate die Phosphorsäure. Aus diesen Nahrungsmitteln werden aber nicht unmittelbar Eiweissstoffe gebildet, sondern es entstehen in den beleuchteten chlorophyll-

[1]) Landw. Versuchs-Stat. 24. Bd., S. 113.

haltigen Zellen der Blätter aus Kohlensäure und Wasser wahrscheinlich zunächst Kohlenhydrate (Stärke, Glycose), und aus Nitraten oder Ammoniaksalzen organische Stickstoffverbindungen, aus welchen dann erst unter Mitwirkung der Kohlenhydrate (Glycose) und unter Hinzutreten einer schwefelhaltigen Atomgruppe die Eiweissstoffe hervorgehen. Die stickstoffhaltigen Zwischenprodukte, welche dabei erzeugt werden, sind uns noch unbekannt, möglicherweise sind es Amide (Asparagin, Leucin, Tyrosin etc.), welche als Vorstufen des Eiweisses entstehen[1]).

Pflanzen, welche chlorophyllfrei sind und aus Kohlensäure und Wasser keine Kohlenhydrate erzeugen können, wie die Pilze (Schimmel, Bierhefe etc.) bedürfen zu ihrer Ernährung Zucker oder ein anderes Kohlenhydrat, dann ein Ammoniaksalz (oder Nitrate) und gewisse Mengen von Phosphaten und Kalisalzen (Pasteur, Ad. Mayer). Sie sind befähigt, aus diesen Stoffen unter Mitwirkung von Protoplasma selbst im Dunkeln die zu ihrem Wachsthum erforderlichen Eiweissstoffe zu erzeugen. Statt der salpetersauren und Ammoniaksalze können nicht nur Pilze, sondern auch höher entwickelte Pflanzen (Roggen, Mais etc.) andere dem Ammoniak nahe stehende stickstoffhaltige Körper (Amidverbindungen), wie Leucin, Tyrosin, Asparagin, Harnstoff als Stickstoffquelle zur Eiweissbildung verwenden.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass die Eiweissstoffe nicht immer in jenen Pflanzengeweben erzeugt werden, in welchen sie vorkommen. Sie können ihren Eiweissbedarf auch von anderen Zellen beziehen. Die in den Samen, Wurzeln, Zwiebeln, Knollen neben Kohlenhydraten oder Fett als Reservestoffe aufgespeicherten Eiweisskörper, dann die in den wachsenden Wurzelspitzen, im Cambium, in den jungen Knospen, in Blüthen vorhandenen eiweissartigen Körper sind in diesen Organen nicht entstanden, sondern wurden denselben aus anderen Geweben (Blättern) zugeführt.

---

[1]) Die Existenz der im Finstern vegetirenden Pilze lehrt, dass zur Eiweissbildung in der Pflanze Licht direkt nicht nothwendig ist. In der grünen Pflanze ist es jedoch insofern indirekt betheiligt, als die zur Bildung der Eiweissstoffe nothwendigen Kohlenhydrate in den Blättern nur unter Einfluss des Lichtes erzeugt werden. Es ist daher fast mit Sicherheit a priori anzunehmen, dass bei schwacher Beleuchtung (im Schatten) gewachsene Pflanzen an Proteïnstoffen, überhaupt an organischer Substanz (Trockensubstanz) procentisch ärmer und dem entsprechend reicher an Wasser sein müssen, als solche Pflanzen gleicher Art, die unter dem Einfluss stärkerer Beleuchtung sich entwickelt haben.

Die Synthese des Eiweisses aus Ammoniak und Kohlenhydrat (Glycose) lässt sich durch die Gleichung veranschaulichen:

$$26\,(C_6H_{12}O_6) + 36\,NH_3 + 2\,H_2SO_4 + 40 = 2\,(C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}) + 12\,CO_2 + 110\,H_2O$$

Glycose — Ammoniak — Schwefelsäure — Sauerstoff — Eiweiss — Kohlensäure — Wasser

Diese Fortleitung der Eiweisskörper von den Orten ihrer Entstehung zu ihren Ablagerungs- und Verbrauchsorten findet nicht in allen Pflanzengeweben, sondern vorwiegend in den dünnwandigen siebförmig durchlöcherten Zellen der Gefässbündel des Bastes (in den sog. Siebröhren oder Gitterzellen), dann innerhalb des Markes und in den Milchsaft führenden Gefässen statt, während das Parenchymgewebe sowohl der Rinde als des Markes vorwiegend zur Fortleitung der stickstofffreien Verbindungen (der löslichen Kohlenhydrate und Pflanzensäuren) bestimmt ist.[1]) Im Frühjahr dient auch das Parenchym des Holzes (Splintholzes) zur Fortleitung der abgelagerten stickstofffreien Reservestoffe (der Stärke und des Zuckers), die mit den Eiweissstoffen zur Ausbildung der Knospen, jungen Triebe und Blätter verwendet werden.

Die amorphen Eiweissstoffe als solche können durch die Zellmembranen nicht oder nur sehr schwer hindurchgehen; um von Zelle zu Zelle wandern zu können, werden sie zuvor durch Spaltung in besser diosmirende krystallinische Körper, vermuthlich in Amide (Asparagin, Leucin, Tyrosin) verwandelt, die nach ihrem Uebertritt in die benachbarten Zellen wieder in Eiweissstoffe übergehen. Diese Wiederbildung aus den Spaltungsprodukten bereits vorhandener Eiweissstoffe ist ein sehr verbreiteter Vorgang in den Pflanzen und darf nicht mit der wirklichen synthetischen Neubildung von Eiweiss verwechselt werden. Bei der Keimung der Samen, sowie überall da, wo neue Zellen sich auf Kosten des in Knollen, Knospen, Wurzeln u. s. w. angehäuften Reserve-Eiweisses bilden, wie bei der Entfaltung der Knospen, bei der Bildung neuer Blätter, Blüthen und Früchte, treten als Spaltungsprodukte des Eiweisses stets verschiedene Amide auf, die später bei der weiteren Entwickelung der betreffenden Pflanzenorgane wieder verschwinden, indem sie bei Gegenwart einer hinreichenden Menge von Kohlenhydraten (Glycose) wieder in Eiweissstoffe übergeführt werden. Auf einer solchen abwechselnden Zersetzung und Rückbildung der Eiweissstoffe scheint die Wanderung derselben innerhalb der Pflanzen zu bestehen, analog dem Stärkemehl, das vor dem Beginn der Wanderung in einen löslichen Körper (wahrscheinlich in Glycose) übergeht und in den benachbarten Zellen sich wieder in Stärkemehl verwandelt (S. 212).

Schliesslich will ich nicht unterlassen, eine Hypothese über die Bildung des Eiweisses kurz zu erwähnen, welche kürzlich von O. Loew in Pflügers Archiv

[1]) Wenn man bei dicotylen Holzgewächsen die Rinde mit Bast ringförmig durchschneidet, so verkümmern die unterhalb des Ringes gelegenen Theile, weil sämmtliche eiweissführende Gefässbündel im Bast der Rinde liegen und durch den Schnitt den Eiweissstoffen der Weg zur Wanderung in die unterhalb des Ringes liegenden Theile abgeschnitten wurde. Zur Neubildung von Pflanzengeweben und zum Wachsthum ist aber die Zufuhr von Eiweissstoffen ebenso nothwendig wie die Zufuhr von Kohlenhydraten.

für Physiologie (22. Bd. S. 503), aufgestellt wurde.[1]) Loew hält das Albumin wie die Kohlenhydrate (Zucker und Stärkemehl) und das Fett für ein Condensationsprodukt des Formaldehyds CHOH. Treten 4 Mol. dieses Aldehyds mit 1 Mol. Ammoniak zusammen, so gelangen wir zum Aldehyd der Asparaginsäure:

$$\underset{\text{Formaldehyd}}{4\,CHOH} + NH_3 = \underset{\text{Asparaginsäure-aldehyd.}}{C_4H_7NO_2} + 2\,H_2O$$

Durch Condensation von 3 Mol. Asparaginsäurealdehyd, $3\,C_4H_7NO_2$, kann $C_{12}H_{17}N_3O_4 + 2\,H_2O$ gebildet werden, aus welchen durch reducirende Einflüsse und Eintritt von Schwefel ein Eiweissmolecul nach folgender Gleichung entstehen könnte:

$$6\,C_{12}H_{17}N_3O_4 + 6\,H_2 + H_2S = \underset{\text{Eiweiss.}}{C_{72}H_{112}N_{18}O_{22}S} + 2\,H_2O$$

Unter Umständen kann unter Sauerstoffaufnahme aus Eiweiss Asparaginsäure $C_4H_7NO_4$ oder Asparagin $C_4H_8N_2O_3$ gebildet werden, ein Vorgang, der beim Keimen der Samen etc. stattfindet.

Bedeutung der Eiweissstoffe für das Pflanzenleben. Zum Aufbau einer jeden Zelle sind nicht nur Wasser und gewisse stickstofffreie Körper (Kohlenhydrate), sondern auch stickstoffhaltige Eiweissstoffe und Mineralstoffe (Phosphate, Kali-, Kalksalze etc.) nothwendig. Die Kohlenhydrate liefern hauptsächlich das Material zur Zellhautbildung, die Eiweissstoffe nehmen an der Bildung des Protoplasma, des Zellkerns, der Chlorophyllsubstanz und des Zellsaftes Theil. Man findet deshalb auch jene Pflanzengewebe besonders reich an Eiweissstoffen, in welchen lebhaftes Wachsthum und Neubildung von Zellen stattfindet (Cambium, Wurzelspitzen, Knospen, junge Blätter). Starkes Wachsthum der Pflanzen setzt immer reichliche Produktion an Eiweissstoffen voraus.

In allen Samen, Knollen, Zwiebeln findet sich neben Kohlenhydraten, Fetten und Mineralsalzen ein bestimmter Vorrath an Eiweissstoffen abgelagert, um später dem jungen Keimling so lange zur Ernährung zu dienen, bis er sich selbständig zu ernähren vermag.

Die Eiweissstoffe, welche die Bäume im Frühjahr zur Knospen- und Blattentwickelung bedürfen, erhalten sie aus den in der Rinde der Zweige und des Stammes als Reservestoff abgelagerten Eiweissstoffen zugeführt; diese, sowie die zum Wachsthum der Wurzeln, zur Bildung der Holzzellen im Cambium (zum Holzzuwachs), zur Samenbildung erforderlichen Eiweissstoffe stammen von den in den Blättern erzeugten Proteïnstoffen, welche durch die Gefässbündel (Siebröhren) des Bastes den Zweigen, Stämmen und Wurzeln zugeführt werden.

---

[1]) Naturforscher, 13. Jahrg. (1880), S. 418.

Bedeutung der Eiweisskörper als Nahrungsstoffe für Menschen und Thiere.

Der thierische Organismus ist der Hauptsache nach aus Wasser, Eiweisskörpern, Fetten und mineralischen Stoffen (Salzen) aufgebaut. Der Körper eines erwachsenen Menschen enthält durchschnittlich:

55.8 % Wasser,
15.4 % Eiweissstoffe und Extraktivstoffe,
20.9 % Fett,
7.9 % Asche (Mineralsalze).

Das Wasser und die Mineralstoffe betragen somit zusammen etwa 2 Drittheile des Menschenkörpers. Die Asche, welche beim Verbrennen desselben (Feuerbestattung) zurückbleibt, besteht im Wesentlichen aus phosphorsauren Salzen (Calcium-, Magnesium-, Kaliumphosphat), aus kohlensauren Salzen (Calciumcarbonat), Chloralkalien (Na Cl, Ka Cl) und etwas Eisen.

Zur Erhaltung und zum Wachsthum des thierischen Körpers muss demselben täglich ein bestimmtes Quantum Wasser, stickstofffreie organische Stoffe (Kohlenhydrate und Fette), Eiweissstoffe und Mineralsalze (Kalium-, Natrium-, Calcium-, Magnesiumsalze, dann Phosphate, Chloride und etwas Eisen) durch die Nahrung zugeführt werden. Die Bedeutung der Kohlenhydrate und Fette als Nahrungsstoffe haben wir schon S. 267 und S. 356 kennen gelernt, in Folgendem wollen wir noch den Werth der Eiweisskörper und Mineralstoffe als Bestandtheile der Nahrungs- und Futtermittel näher besprechen.

Schon oben wurde erwähnt, dass die Thiere in ihrem Organismus keine Eiweissstoffe aus den Rohmaterialien erzeugen können und dass alle Proteïnkörper, welche sie bedürfen, unmittelbar oder mittelbar aus dem Pflanzenreiche stammen.

Dass die Eiweisskörper als Bestandtheile der Nahrungs- und Futterstoffe einen grossen Werth haben, kann schon daraus entnommen werden, dass sich der Marktpreis der Lebensmittel vorzugsweise nach der Menge der vorhandenen Eiweissstoffe richtet. Alle proteïnstoffreichen Nahrungsmittel (Fleisch, Fische, Eier, Käse, Blut, Brod, Hülsenfrüchte, Milch), dann alle eiweissreichen Futterstoffe (Oelkuchen, Fleischmehl, Körnerfrüchte, Malzkeime, Kleeheu, Wiesenheu) sind stets viel theuerer, als die eiweissarmen Kartoffeln, Wurzelfrüchte (Rüben), das Getreidestroh, Gemüse u. s. w. Im Allgemeinen haben die Eiweissstoffe einen 5- bis 6mal grösseren Geldwerth, als die stickstofffreien Nährstoffe (Kohlenhydrate und Fette), von denen wieder das Fett werthvoller ist als die Kohlenhydrate.

Dieser relativ grosse Werth der Eiweissstoffe erklärt sich nicht allein aus dem spärlicheren Vorkommen derselben im Pflanzenreiche, sondern vorzugsweise durch die grosse physiologische Bedeutung, welche sie für den thierischen Organismus haben. Zunächst liefern sie das Hauptmaterial zur Bildung des Blutes und des Fleisches (der Muskeln), und werden deshalb häufig auch als Blutbildner, Fleischbildner oder als plastische Nahrungsstoffe bezeichnet. Mangelhafte Zufuhr von Eiweissstoffen erzeugt Blutarmuth (Bleichsucht) und Verminderung an Muskulatur, denn sie können in keiner Weise durch irgend welche andere Nährstoffe ersetzt werden.

Eine namhafte Produktion und Ablagerung von Fleisch am Körper ist aber nur bei gleichzeitiger Zufuhr einer bestimmten Menge von Fett oder Kohlenhydraten möglich. Erhält der Körper zu viel Eiweissstoffe, so wird der grösste Theil derselben ohne Nutzen zersetzt und verschwendet, empfängt er zu wenig, so wird die normale Blutbeschaffenheit gestört, es bildet sich kein Ansatz von Fleisch, sondern es tritt sogar bei gleichzeitigem Mangel an Fett oder Kohlenhydraten noch ein Verlust an Fleisch durch Zersetzung ein. Bei rationeller Ernährung müssen somit im Futter der Thiere oder in der Nahrung der Menschen stickstoffhaltige Eiweissstoffe und stickstofffreie Kohlenhydrate und Fette in einem bestimmten, den Zwecken der thierischen Produktion angemessenen Mengenverhältniss vorhanden sein.

Ein kräftiger Mann bedarf auf 1 Theil Eiweiss etwa 3.5—3.7, bei Arbeit 4.5 Theile stickstofffreie Substanz (Fette und Kohlenhydrate).

In unseren wichtigsten Nahrungsmitteln ist das Verhältniss der Eiweissstoffe zu den stickstofffreien Bestandtheilen folgendes:

In der Kuhmilch . .	1 : 3	im Weizenmehl . .	1 : 4.6
in Linsen und Erbsen	1 : 2	im Roggenmehl . .	1 : 5.7
im Ochsenfleisch . .	1 : 1.7	in Kartoffeln . .	1 : 10.0
im Schweinefleisch . .	1 : 3	im Reis	1 : 12.0
im Kalbfleisch . . .	1 : 1		

Das Verhältniss der Eiweisskörper zu den stickstofffreien Stoffen (Fett und Kohlenhydraten) ist demnach in den einzelnen Nahrungsmitteln sehr verschieden; Fleisch z. B. enthält eine überreiche Menge von Eiweiss, Kartoffeln, Reis und Gemüse dagegen einen Ueberschuss von Kohlenhydraten und sehr wenig Eiweiss. Nur einzelne Nahrungsmittel, wie Milch, Brod, enthalten die Nahrungsstoffe in einem nahezu richtigen Verhältnisse.[1])

[1]) Die Milch ist für den Säugling eine ausreichende Nahrung, aber nicht für den Erwachsenen. Sie enthält Wasser und Salze, Eiweisskörper, Fett und Kohlenhydrate (Milchzucker) in dem als normal anzusehenden Verhältnisse.

Ein erwachsener Mensch (von 60—65 kg Körpergewicht) braucht nach Voit bei mässiger Arbeit täglich im Mittel 118 g Eiweiss (so viel als in 18 Eiern enthalten ist), ferner ca. 556 g Kohlenhydrate und Fett (56 g Fett und 500 g Stärkemehl), um vollständig ernährt zu werden.[1])

Für nicht arbeitende Gefangene sollte man nach Prof. C. Voit als niedersten Satz zur Erhaltung des Körpers 85 g Eiweiss, 30 g Fett und 300 g Kohlenhydrate annehmen; für einen Soldaten in der Garnison 110 g Eiweiss, 56 g Fett und 485 g Kohlenhydrate; für einen Soldaten im Felde 145 g Eiweiss, 100 g Fett und 447 g Kohlenhydrate.[2])

Wollten wir uns nur mit magerem Fleisch ernähren, so wären zur Deckung des Eiweissbedarfs (118 g Eiweiss) 538 g Fleisch nothwendig. Mit diesem Fleischquantum hätten wir aber erst einen kleinen Theil der erforderlichen stickstofffreien Substanzen erhalten; um dem vollständigen Bedarf zu genügen, müssten wir täglich gegen $2^1/_2$ kg Fleisch essen — eine so kolossale Menge, dass wir nicht im Stande wären, sie gehörig zu verdauen. Ebenso wenig könnten wir auf die Dauer von Kartoffeln oder Brod etc. allein leben. Um die genügende Menge von Eiweissstoffen zu erhalten, würden wir von diesen Nahrungsmitteln Quantitäten bedürfen, welche unsere Verdauungsorgane nicht zu bewältigen im Stande wären. Wir sind daher nothwendig auf eine gemischte Nahrung angewiesen, die aus eiweissreichen Stoffen (Fleisch, Käse, Hülsenfrüchten etc.) und aus Kohlenhydraten (Gemüse, Kartoffeln) und Fetten bestehen soll. In den bayrischen Alpen ernährt sich die Bevölkerung fast ausschliesslich von Nudeln und grossen Mengen Schmalz, von Schmarren und Topfenkäse; in Kartoffelgegenden werden nicht ausschliesslich Kartoffeln gegessen, sondern auch Brod und eiweissreiche Stoffe, wie saure Milch, dazu genommen. Die italienischen Arbeiter leben vorwiegend von Mais (Polenta) und Reis, geniessen aber auch eiweissreichen Käse dazu; die chinesischen Arbeiter erhalten neben Reis in den fischreichen Gegenden fast täglich Fische, ferner häufig Schweinefleisch oder Bohnen, Erbsenmus oder einen aus Erbsen bereiteten eiweissreichen Käse. Mit Reis allein ernährt, können die asiatischen Völker auf die Dauer keine schweren Arbeiten verrichten.

Die Nahrung der ärmeren Volksklasse enthält in der Regel die wohlfeileren Kohlenhydrate in genügender oder in zu grosser Menge, aber es fehlen meistens die theuereren Fette und namentlich die erforderlichen Eiweissstoffe. Eine solche schlechte, einseitige Nahrung, die z. B. vorwiegend nur aus Kartoffeln besteht, erzeugt blasse, schlaffe Leute von geringer Leistungsfähigkeit und Energie und geringer Widerstandsfähigksit gegen Krankheiten.

Nicht nur die Menschen, sondern auch die Thiere brauchen zur normalen Ernährung täglich eine bestimmte Menge von Eiweissstoffen und Kohlenhydraten oder Fetten. Eine Milchkuh bedarf nach Wolff pro 1000 Pfund Lebendgewicht

---

[1]) Diese Forderungen für einen mittleren Arbeiter als tägliche Nahrungsmengen sind eher zu hoch als zu nieder gegriffen.

[2]) Ueber die zweckmässigste Ernährung der Menschen finden sich weitere Belehrungen in einer Abhandlung von C. Voit: „Ueber die Kost in öffentlichen Anstalten", welche 1876 in der „Zeitschrift für Biologie", Bd. XII, H. I erschienen ist; dann in C. Voit's „Untersuchung der Kost in einigen öffentlichen Anstalten", München, 1877, Verlag von Oldenbourg. In der ersten Abhandlung bespricht der Verfasser auch die „Methode der Untersuchung der Kost auf die in ihr enthaltenen Nahrungsstoffe".

täglich 24 Pfund organische Substanz, und zwar 2.5 Pfund verdauliche Eiweissstoffe, 12.5 Kohlenhydrate und 0.40 Pfd. Fett (auf 1 Theil Eiweissstoffe also 5.2 Theile stickstofffreie Substanz).[1])

Die Eiweisskörper haben aber nicht nur als Fleisch- und Blutbildner den grössten Werth, sondern liefern auch Material zur Erzeugung von Fett, Milch, Wolle, Nerven u. s. w.

Die Fettbildung aus Eiweiss wurde schon S. 358 näher besprochen. Hier wollen wir nur noch Einiges über den Eiweissumsatz im thierischen Körper beifügen. Wir wissen bereits, dass keineswegs das sämmtliche durch die Nahrung zugeführte Eiweiss zur Fleischbildung verwendet wird; ein grosser Theil des im Saftstrome gelösten und noch nicht in Gewebe verwandelten Eiweisses (das sog. Circulationseiweiss im Blut und in den thierischen Säften) wird beim Durchgang durch die Organe in den Zellen in Folge von Oxydation zersetzt und unter Ausscheidung von Kohlensäure und Wasser in Fett und Harnstoff (auch Harnsäure, Kreatin etc.) gespalten.[2]) Das gebildete Fett kann zur Ablagerung im Körper verwendet werden, der Harnstoff wird in den Nieren abgeschieden und mit dem Urin aus dem Körper entfernt. Die Harnstoffmenge, welche während 24 Stunden im Urin abgeschieden wird, bildet somit einen Maassstab für die Grösse des Eiweissumsatzes im thierischen Körper; durch die Bestimmung derselben lässt sich der Eiweissumsatz leicht controliren.

Die Grösse des Eiweissumsatzes im Körper hängt in erster Linie von der Zufuhr der Eiweissstoffe in der Nahrung ab. Je mehr Eiweissstoffe dem Körper zugeführt werden, desto mehr wird zersetzt, desto grösser ist der Verbrauch, und um so mehr Harnstoff wird in 24 Stunden im Urin ab-

---

[1]) Hinsichtlich des Bedarfes der landwirthschaftlichen Nutzthiere an Proteïnstoffen, Kohlenhydraten und Fett geben uns Berechnungen, welche sich auf zahlreiche Fütterungsversuche gründen (sog. Nährstoffnormen), genügenden Aufschluss. Solche Tabellen über den Futterbedarf der landw. Nutzthiere sind von E. Wolff und von J. Kühn berechnet und finden sich in Mentzel's landw. Kalender 1880, I. u. II. Bd.

Wer sich für Viehfütterung weiter interessirt, dem empfehlen wir E. Wolff's „Rationelle Fütterung der landwirthschaftlichen Nutzthiere" (Berlin, 1877) und Prof. Kühn's gleich vortreffliches Werk „Die zweckmässigste Ernährung des Rindviehes", Dresden, 1877.

Eingehende Mittheilungen von E. Pott „Ueber die Zubereitung des Futters für landwirthschaftliche Hausthiere" finden sich in den Landw. Mittheilungen aus Bayern, herausgegeben vom General-Comité des landw. Vereines (München, 1876).

[2]) Der Harnstoff entsteht nicht direkt durch Abspaltung aus Circulationseiweiss, sondern letzteres erfährt successive eine Reihe von Zersetzungen und zerfällt in einfachere stickstoffhaltige Verbindungen: Glycocoll, Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure, Glutaminsäure. Diese Amidkörper zerfallen im Thierkörper durch weitere Oxydation in Kohlensäure und Ammoniak, die sich zu carbaminsaurem Ammonium vereinigen. Erst aus diesem Salz geht dann unter Abspaltung von Wasser Harnstoff hervor (S. 311).

geschieden. Braucht z. B. ein Mensch täglich $^1/_2$ Kilo mageres (fettfreies) Fleisch zum Ersatz der zersetzten Eiweissstoffe, geben wir demselben Menschen aber täglich 1 kg Fleisch ohne Fett und Kohlenhydrate, so nimmt in Kürze der tägliche Stoffumsatz so zu, dass dennoch kein Ueberschuss bleibt, sich also auch kein Fleisch am Körper aufspeichern kann.

Bei vegetabilischer (eiweissarmer) Nahrung enthält der innerhalb einer bestimmten Zeit ausgeschiedene Harn weniger Harnstoff als bei gemischter oder gar bei animalischer (eiweissreicher) Kost. Verringert wird der Eiweissumsatz, wenn dem Körper neben Eiweiss (Fleisch etc.) auch Fett und Kohlenhydrate oder leimgebende Substanzen zugeführt werden. Es vermindert sich dadurch der Eiweissverbrauch, während der Fleischansatz befördert wird. Durch Zusatz von Fett, Kohlenhydraten (Kartoffeln, Reis, Brod, Gemüse), Leim oder leimgebenden Substanzen [1]) zur Nahrung spart man somit an Eiweiss (Fleisch). Wie das Fett in der Nahrung, wirkt auch das im Körper abgelagerte Fett. In einem fetten Körper setzt sich bei gleicher Eiweissmenge mehr Fleisch an, als in einem fettarmen. Neben einer genügenden Menge von Eiweissstoffen muss somit unsere Nahrung auch Fette und Kohlenhydrate enthalten, welche das Eiweiss vor Zersetzung schützen, indem sie selbst anstatt des Eiweisses zersetzt werden.

Aus Ernährungsversuchen, welche v. Pettenkofer und Voit im Jahre 1866 an einem 28jährigen kräftigen Arbeiter mit Benutzung des Respirationsapparates anstellten, [2]) ergab sich die höchst bedeutungsvolle Thatsache, dass selbst bei der stärksten Arbeit (Muskelthätigkeit) wesentlich nicht mehr Eiweiss zerstört wird, als bei völliger Ruhe, dass dagegen bei grosser Muskelthätigkeit und Arbeitsleistung der Fettverbrauch bedeutend grösser ist, als bei sitzender Lebensweise (S. 362).

Wird bei anhaltender Arbeit einem Individuum nur so viel Fett und Kohlenhydrat gegeben, als nothwendig ist, um den Fettbestand in der Ruhe zu erhalten, so tritt bald Fettverarmung ein und der Fettvorrath im Körper verringert sich. Hat die Fettabnahme einen gewissen Grad erreicht, so muss sich allmählich auch die Eiweisszersetzung im Körper steigern und die Harnstoffausscheidung zunehmen. Diese Beobachtung wird man bei allen jenen Menschen und Thieren machen, die längere Zeit hindurch schwere Arbeit verrichten und während dieser Zeit ungenügend Fett oder Kohlenhydrate zugeführt erhalten. O. Kellner in Hohenheim hat an

---

[1]) Leim bildet sich beim Kochen von Sehnen, Bändern, Knochen, auch beim Kochen und bei der Verdauung des Fleisches aus dem Bindegewebe, das zwischen den Muskelbündeln enthalten ist.

[2]) Zeitschrift für Biologie, II. Bd., 1866, S. 459.

einem 11jährigen Pferde durch längere Zeit fortgesetzte Versuche nachgewiesen, dass mit der Steigerung der Arbeit eine Erhöhung des Eiweissumsatzes (vermehrte Harnstoffausscheidung) verbunden ist, sobald die Menge des Futters, insbesondere das stickstofffreie Material (Kohlenhydrate und Fette) und das im Körper vorräthige Fett unzureichend ist.[1])

Die wichtige Frage über die Eiweisszersetzung bei körperlicher Anstrengung und im Ruhezustande darf aber noch nicht als endgültig gelöst und abgeschlossen betrachtet werden, denn sie stimmt mit der praktischen Erfahrung nicht überein, dass sowohl gesteigerte körperliche, als auch geistige Anstrengung einen Mehrbedarf von Eiweiss erfordert.[2])

Ein Soldat im Felde braucht z. B. mehr Eiweissstoffe als in der Kaserne. Wahrscheinlich wird infolge der gesteigerten Sauerstoffaufnahme während der Arbeit eine grössere Menge circulirendes Eiweiss nöthig, als der ruhende Organismus im Minimum braucht.

Beziehungen der Eiweissstoffe zur Arbeitsleistung. Die Nahrung liefert nicht nur Stoffe zur Neubildung und zum Ersatz der abgenutzten Körperbestandtheile, sondern auch Material zur Wärmeproduktion und zur Arbeitsleistung.

Die Eiweissstoffe sind an der Leistungsfähigkeit des thierischen Körpers zunächst insofern betheiligt, als gut genährte, muskelreiche Thiere grösserer Anstrengung nach jeder Richtung hin fähig sind, als schlecht genährte. Ein mit Hafer gefüttertes Pferd leistet bekanntlich viel mehr als ein nur mit Heu und Stroh gefüttertes; Menschen, die vorwiegend eiweissarme Kost (Kartoffeln, Reis, Gemüse, Brod) geniessen, sind auf die Dauer keiner so schweren Arbeit fähig, als solche, die durch eiweissreiche Nahrung (Fleisch, Eier, Milch, Fische, Hülsenfrüchte) gut genährt sind und kräftige Muskeln besitzen. Eine gemischte Nahrung, in der thierische Stoffe nicht fehlen, macht unseren Körper zu kräftiger Arbeit mehr geeignet, als eine überwiegend vegetabilische Nahrung.[3]) Da die Muskeln ebensogut Abnutzung erleiden, wie jedes andere Körpergewebe und zum

---

[1]) Die Arbeitsleistung des Pferdes wurde gemessen und regulirt mit Hülfe eines Bremsgöpelwerkes; die tägliche Futterration bestand aus 5 kg Wiesenheu, 6 kg Hafer und 1.5 kg Weizenstrohhäcksel. Landw. Jahrbücher, 8. Bd., S. 701, und 9. Bd., S. 651.

[2]) Vergl. Prof. F. W. Beneke: „Zur Ernährungslehre des gesunden Menschen". Kassel, 1878.

[3]) In München betrug im Jahre 1880 der gesammte Fleischconsum 20 946 270 kg, bei 230 000 Einwohnern der Stadt trifft per Kopf und Jahr 91.07 kg Fleisch.

Ersatz dieser Muskelabnutzung Eiweissstoffe unbedingt erforderlich sind, so ist einleuchtend, dass Arbeiter mit eiweissarmer Nahrung (Kartoffeln) in ihrer Leistungsfähigkeit gegen jene zurückstehen müssen, die eine eiweissreiche Kost erhalten.

Die Arbeitskraft wird innerhalb der Muskeln dadurch hervorgebracht, dass die im Ernährungsstrome enthaltenen organischen Nahrungsstoffe bei ihrem Durchgange durch die Zellen der thierischen Gewebe, vornehmlich der Muskeln unter Sauerstoffaufnahme zersetzt (verbrannt) werden, wodurch chemische Spannkräfte frei werden, die sich in lebendige Kraft der Wärme und mechanischen Bewegung umwandeln, die zur Arbeitsleistung verwendet werden können.

In erster Linie liefern die im thierischen Nährsaft enthaltenen Kohlenhydrate und Fette, dann das Circulationseiweiss die frei werdenden Spannkräfte; diese Nährstoffe sind daher als die Hauptquelle der Muskelkraft zu betrachten.[1]) Enthält die Nahrung nicht ein genügendes Quantum dieser Stoffe, so tritt bei starker anhaltender Kraftleistung ein Zerfall des abgelagerten Körperfettes ein, und mit allmählichem Verbrauche desselben wird endlich auch das organisirte, in die Gewebe (Fleisch) verwandelte Eiweiss (das sog. Organeiweiss oder Körpereiweiss) angegriffen und zersetzt. Der Zerfall von Körpereiweiss bei anhaltender Arbeit kann nur aufgehoben werden durch Vermehrung der Nahrung, insbesondere der stickstofffreien Nahrungsstoffe. Unter normalen Verhältnissen handelt es sich sonach bei starken Anforderungen an die Leistungsfähigkeit der Zug- und Lastthiere vornehmlich um eine Vermehrung der stickstofffreien Nährstoffe (Kohlenhydrate). Aus den mehr zugeführten, verdaulichen stickstofffreien Nährstoffen ist fast die Hälfte der in ihnen enthaltenen Spannkräfte für nutzbare Kraftleistungen verwendbar (O. Kellner). Die Muskelarbeit an sich erfordert demnach keine eiweissreiche Nahrung, es genügt, bei körperlicher Anstrengung vorwiegend auf einen Ersatz der verbrauchten (zerstörten) stickstofffreien Kohlenhydrate und Fette Rücksicht zu nehmen (S. 363). Je grösser aber die Arbeitsleistung ist, um so mehr Fett oder Kohlenhydrate muss die Nahrung enthalten. Auf kurze Zeit hindurch besitzt ein gut genährter Körper genug Eiweiss, um auch bei geringer Zufuhr desselben strenge Muskelarbeit verrichten zu können. Soll aber der Körper in gleich kräftigem Zustand verbleiben, so müssen nachträglich auch die verbrauchten Eiweissstoffe durch kräftige Kost wieder ersetzt werden.

Zur vollständigen Ernährung bedarf der thierische Körper täglich nicht nur zureichende Mengen von Eiweissstoffen, Fett und Kohlenhydraten,

---

[1]) Während angestrengter Arbeit verbrauchen die Muskeln abnorm viel Sauerstoff und geben dafür Kohlensäure ab.

sondern auch eine gewisse Menge von Wasser und Mineralstoffen (Nährsalzen), die wesentliche Bestandtheile des Körpers und seiner einzelnen Theile bilden. Abgesehen davon verliert der menschliche Körper durch Transpiration und Ausathmung beständig sehr viel Wasser. Ohne Wasser und Nährsalze könnten wir ebenso wenig bestehen, wie ohne organische Nahrungsstoffe. Den grössten Theil des nothwendigen Wassers nehmen wir mit den Speisen in uns auf, den Rest im trinkbaren Zustande. Reines, gutes Trinkwasser ist daher für die Erhaltung des Körpers ein ebenso grosses Bedürfniss als reine Luft und kräftige Speise. Die Salze (Aschenbestandtheile), welche zur Bildung von Blut, Fleisch, Knochen, Zähnen, Nerven, Gehirn u. s. w. nothwendig sind,[1]) finden sich bei normaler Ernährung schon in genügender Menge in den vegetabilischen und animalischen Nahrungsmitteln und im Trinkwasser, nur Kochsalz wird als Gewürze künstlich beigegeben. Wie vortheilhaft Salzgaben für die Hausthiere sind, ist bekannt, ebenso kennt Jeder den Nutzen der Salzlecken für Schafe, Hirsche, Rehe und andere Pflanzenfresser. Menschen, die vorwiegend von Pflanzenkost leben, brauchen mehr Salz, als solche, die überwiegend thierische Nahrung zu sich nehmen. Diese Salzgaben haben hauptsächlich den Zweck, die Nahrung schmackhafter zu machen. Denn soll unsere Nahrung dem Organismus zuträglich sein, so genügt keineswegs, dass sie die nöthige Menge von Nahrungsstoffen enthält, sondern sie muss auch durch Zusatz von Essig, Zucker, Kochsalz, Gewürzen, durch Braten und Rösten oder durch andere Reizmittel so zubereitet sein, dass sie schmackhaft ist und leicht verdaut werden kann, denn der Mensch hat einen entschiedenen Widerwillen gegen alle geschmacklosen Speisen und Getränke. Ebenso nothwendig ist eine gehörige Abwechslung der Speisen. Zuchthausdirektor Elvers sagt: „Wer das Leben der Sträflinge kennt, wird wissen, wie furchtbar die monotone, reizlose, wenig animalische Bestandtheile enthaltende Sträflingskost die Leute herunterbringt, wie sie für einen Häring, einen Käse, etwas Butter, saure Gurke etc. ihren besten Freund verrathen würden."

Stoffe, welche den Appetit reizen oder auch günstig auf die Verdauung einwirken, ohne einen Nahrungsstoff zu enthalten, nennt man Genussmittel. Es gehören dazu: Kaffee, Thee, Chokolade, Branntwein, Bier, Wein und andere Spirituosen, die Gewürze (Kochsalz, Pfeffer, Zimmt, Safran,

---

[1]) Zur Bildung von Knochen, Zähnen, Geweihen sind neben Eiweissstoffen beträchtliche Mengen von phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk nothwendig, zur Erzeugung von Blut und Fleisch braucht der Körper ausser Eiweissstoffen vorzugsweise Kali- und Natronsalze; das gesammte Nervensystem und ganz besonders das Gehirn bedarf zur Ernährung viel Eiweissstoffe und Phosphate (Kaliumphosphat); alle diese Nährsalze sind in den Nahrungsmitteln, im Fleisch, in Eiern, in der Milch, im Mehl, in den Hülsenfrüchten, im Gemüse, Obst, in Molken enthalten, aber in verschiedenen Mengenverhältnissen.

Nelken, Muskatnuss, Senf u. s. w.). Auch das bekannte Liebig'sche Fleischextrakt ist vorwiegend ein Genussmittel, denn es ist frei von Eiweissstoffen, Leim und Fett und enthält neben Kreatin und Kreatinin, die nur einen geringen Nährwerth besitzen, nur noch die Nährsalze des Fleisches, namentlich Kaliumphosphat.[1]) Gutes Fleischextrakt stellt eine braune, bratenartig riechende weiche Masse dar, die wenigstens 60 % in 80procentigem Alkohol lösliche Stoffe enthalten und höchstens 1½ % Fett besitzen soll. Die stickstoffhaltigen Substanzen betragen 8,5—9,5 %, der Wassergehalt soll nicht 16—18 % übersteigen und der Aschengehalt liegt zwischen 18—20 %. Als Zusatz zu Suppen, Saucen leistet es vortreffliche Dienste.

Die meisten Genussmittel, wie Kaffee, Thee, Bier, Wein, Fleischextrakt wirken nervenerregend und steigern die Arbeitskraft. Auch Bouillon oder Fleischbrühe darf nicht als Nahrungsmittel, sondern mehr als Genussmittel betrachtet werden. Eiweissstoffe fehlen darin fast gänzlich; sie enthält nur die im siedenden Wasser löslichen organischen Bestandtheile des Fleisches (Kreatin, Kreatinin, etwas Fett, Milchsäure, Leim, die riechenden und schmeckenden Bestandtheile des Fleisches) und den grössten Theil der im Fleische enthaltenen Salze, namentlich Kaliumphosphat, dann künstlich zugesetztes Kochsalz. Selbst gute Fleischbrühe enthält nicht mehr als etwa 1,4 % gelöste feste Extraktivstoffe. Wenn man zur Bouillon nicht auch ein Paar Eier, etwas Fleisch, Brod u. dergl. geniesst, so kann sie keine Nahrung gewähren. Und dennoch sind alle Genussmittel, wie Kaffee, Thee, Bier, Wein, Bouillon, Fleischextrakt sehr werthvolle Hilfsmittel zu unserer Ernährung, weil sie die Verdauung befördern und eine augenblickliche angenehme Nervenerregung hervorbringen, wodurch die Thätigkeit des Nervensystems verstärkt und die Arbeitskraft gesteigert wird. Von welcher wohlthätigen Wirkung war beim letzten französischen Feldzug Kaffee für die Soldaten!

Veränderungen der Eiweissstoffe bei der Verdauung.

Nachdem die Speisen in der Mundhöhle gekaut und zerkleinert und mit dem Spei-

[1]) Das zur Fleischextrakt-Darstellung bestimmte Fleisch wird von Fett und Knochen möglichst befreit, feingehackt und mit der 8—10fachen Menge von Wasser höchstens auf 60° erwärmt. Nach abermaligem Behandeln mit Wasser werden die Auszüge bis zum Sieden erhitzt, wodurch das gelöste Eiweiss ausgeschieden wird und beseitigt werden kann. Das beim Erkalten erstarrte und auf der Brühe schwimmende Fett wird abgeschöpft und die nunmehr klare Flüssigkeit vorsichtig zur Extraktconsistenz eingedampft. Die Fabrikation desselben wird in Südamerika und in Australien aus Büffel- und Schaffleisch in grossem Maassstabe betrieben. Aus 30—32 kg. magerem Fleisch gewinnt man ca. 1 kg. albumin- und fettfreies Fleischextrakt. Die extrahirte Fleischfaser wird nach dem Trocknen, Pulvern und Vermischen mit Kochsalz und Kaliumphosphat zu „Fleischmehl" verarbeitet, welches als Futter für Schweine, Milchkühe und Schafe dient.

chel vermischt wurden, geschieht die Verdauung der Eiweisskörper theils im Magen durch die Einwirkung des Magensaftes, theils im Dünndarme durch den Bauchspeichel. Der von den kleinen Labdrüsen der inneren Magenwandung abgesonderte Magensaft verdankt seine Wirkung auf die Eiweissstoffe einer eigenthümlichen fermentartigen Substanz, dem Pepsin und den gleichzeitig vorhandenen freien Säuren (Salzsäure, Milchsäure).[1]) Durch die combinirte Wirkung dieser beiden Stoffe werden die Eiweissstoffe bei einer Temperatur von 35—45° C. in Lösung gebracht und in Peptone, d. h. in amorphe Körper umgewandelt, die sich in Wasser lösen, leichter durch die lebenden Membranen des Pflanzen- und Thierorganismus diffundiren und in das Blut übergehen als die Eiweissstoffe, und im Organismus sich wieder in Eiweissstoffe verwandeln. Auch im Bauchspeichel kommt ein Ferment vor, das die Fähigkeit besitzt, Eiweissstoffe in Peptone überzuführen.[2]) Keineswegs wird aber nach einer Mahlzeit die ganze Menge der in der Nahrung aufgenommenen Eiweissstoffe verdaut, sondern ein grösserer oder geringerer Theil derselben wird wieder völlig unverdaut durch den Koth entleert, der überhaupt alle unverdauten Ueberreste der Nahrungs- und Futtermittel gemengt mit den Secreten der Gedärme und den Zersetzungs- und Fäulnissprodukten beider enthält. Das Eiweiss in animalischen Nahrungsmitteln, im Fleisch, in den Eiern, in der Milch etc. wird leichter und vollständiger verdaut als in den vegetabilischen Substanzen (im Brod, in Kartoffeln u. s. w.). Der Koth enthält deshalb bei vorwiegend vegetabilischer Nahrung mehr Eiweiss als bei gemischter Nahrung.

Erkennungsmittel für Peptone. Die Peptone haben viele Aehnlichkeit mit den Eiweissstoffen, unterscheiden sich von ihnen aber dadurch, dass ihre Lösungen weder durch Erhitzen noch durch Säuren coaguliren, und mit etwas Kali- oder Natronlauge und ein oder zwei Tropfen sehr verdünnter Kupfersulfatlösung versetzt, sich blassrosaroth färben; bei Gegenwart von unveränderten Eiweissstoffen oder überschüssiger Kupferlösung wird die Flüssigkeit violet oder blau.

---

[1]) Gestörte Magenverdauung kann eintreten, wenn der Magensaft nicht die genügende Menge von Pepsin oder von freier Salzsäure enthält, oder wenn es im Mageninhalt an dem erforderlichen Wasser fehlt, das den Uebergang der löslichen Stoffe in das Blut vermittelt.

[2]) Neuerdings sind pepsinähnliche Fermente auch in verschiedenen Pflanzen nachgewiesen worden. v. Gorup-Besanez hat vegetabilisches Pepsin in keimenden Wicken-, Hanf- und Leinsamen, van der Harst in den Samen der Gartenbohne gefunden. Das Ferment, welches sich aus den keimenden Samen mittelst Glycerin ausziehen lässt, hat das Vermögen, nicht nur Eiweissstoffe in Peptone, sondern auch Stärkemehl in Glycose umzuwandeln. Ueber das Vorkommen von Pepsin in anderen Pflanzen vergl. den Abschnitt „Fermente".

Ebenso wie die Eiweissstoffe werden die Peptone durch Phosphorwolframsäure (oder Phosphormolybdänsäure) flockig gefällt, besonders aus stark saurer Lösung, dagegen werden sie nicht niedergeschlagen durch Blei- und Kupfersalze,[1]) auch nicht durch Kochen mit essigsaurem Eisenoxyd. Wenn man also die Eiweissstoffe aus wässerigen Lösungen (Verdauungsflüssigkeiten, Pflanzensäften, Pflanzenextrakten etc.) nach den früher besprochenen Methoden mit Kupfersulfatlösung oder mit essigsaurem Eisenoxyd entfernt, so bleiben die Peptone ihrer ganzen Menge nach, oder doch wenigstens zum grössten Theil in Lösung. Gibt ein solches von Eiweiss befreites Extrakt auf Zusatz von Phosphorwolframsäure einen Niederschlag, so enthält es peptonartige Körper, vorausgesetzt, dass nicht Alkaloide oder Ammoniaksalze vorhanden sind, die durch dieses Reagens ebenfalls gefällt werden.[2])

Peptonähnliche Stoffe hat man in den letzten Jahren auch in einzelnen Pflanzen und Futterstoffen nachgewiesen. Kern gibt an, dass sie in wässerigen Auszügen aus Wicken- und Luzernehen in ziemlich beträchtlicher Menge enthalten sind; Kellner schliesst aus seinen Versuchen, dass Peptone in den grünen Futterpflanzen nicht vorkommen, sondern dass nur während der Keimungsperiode Peptone in den Pflanzen auftreten. Auch E. Schulze und J. Barbieri haben in Keimpflanzen, speciell in Lupinenkeimlingen, sehr bedeutende Quantitäten von nicht eiweissartigen, durch Phosphorwolframsäure fällbare Stickstoffverbindungen vorgefunden, geringere Quantitäten in den Sojakeimlingen; da aber die von Eiweiss befreiten Extrakte mit Gerbsäure einen viel geringeren Niederschlag gaben als mit Phosphorwolframsäure, so halten sie mit Recht diese stickstoffhaltigen Verbindungen nicht für Peptone, sondern für noch unbekannte Zersetzungsprodukte von Eiweissstoffen, die sie vorläufig als peptonähnliche Körper bezeichnen.[3])

Specielle Beschreibung der wichtigsten Eiweissstoffe.

A. Die vegetabilischen Eiweissstoffe.

I. Das Pflanzenalbumin oder Pflanzeneiweiss.

Dieser Proteïnkörper wird von den Pflanzen allgemein erzeugt. Er findet sich in geringer Menge gelöst in den Holz- und Pflanzensäften, reichlicher im Safte der als Gemüse benutzten Gewächse (Kartoffeln, Möhren, Rüben, Spinat etc.); in fester, aber löslicher Form kommt Pflanzenalbumin neben anderen Proteïnstoffen in den Samen vor, vorzugsweise in den Ge-

[1]) F. Hofmeister, Zeitschr. f. physiol. Chemie, II. Bd., S. 206.
[2]) E. Schulze, Landw. Versuchs-Stationen, 26. Bd. (1880), S. 232.
[3]) Landw. Versuchs-Stationen, 26. Bd., S. 239.

treidekörnern und im Mehle, dann in den Hülsenfrüchten und in ölreichen Samen.

Man kann Pflanzenalbumin aus Pflanzensäften nicht in reinem, uncoagulirtem Zustande abscheiden, weil beim Erwärmen derselben auf 60 bis 70 ° C. das Eiweiss in den unlöslichen Zustand übergeht, gerinnt oder „coagulirt" und sich in schmutzig weissen Flocken ausscheidet, die häufig durch eingehülltes Chlorophyll grün gefärbt sind. In höchst verdünnter Kalilösung und in verdünnten Säuren ist coagulirtes Eiweiss unlöslich.

Man benutzt dieses Verhalten zur Erkennung von gelöstem Eiweiss und zur Abscheidung desselben aus Pflanzensäften oder aus wässerigen Pflanzenauszügen. Erhitzt man den ausgepressten Saft von Kartoffeln, Rüben, Möhren, Spinat, Holzsaft u. s. w. auf 80—90°, so trüben sich die Säfte in Folge ausgeschiedener coagulirter Eiweissflocken. Die Trübung ist natürlich um so stärker, je eiweissreicher die Pflanzensäfte sind. Wird das ausgeschiedene Eiweiss abfiltrirt, so ist der Saft nach dieser Behandlung frei von Eiweiss oder enthält höchstens nur noch Spuren davon.

Man kann Eiweiss aus seinen Lösungen auch durch Alkohol, durch die meisten Mineralsäuren, durch Kreosot, Gerbsäure etc. niederschlagen.

Die einfachste Methode zur Darstellung von coagulirtem Pflanzenalbumin besteht darin, dass man Weizenmehl mit destillirtem Wasser anrührt und den unlöslichen Theil (Kleber, Stärkemehl) absetzen lässt. Die klare abgegossene Lösung versetzt man noch einmal mit Weizenmehl, lässt wieder absetzen und wiederholt diese Manipulation so lange, bis die Lösung hinreichende Mengen gelösten Eiweisses enthält. Wird diese dann bis zum Sieden erhitzt, so scheidet sich das Eiweiss in weissen Flocken aus. Um es zu reinigen und namentlich von Fett zu befreien, wird es mit Weingeist, dann mit Aether und salzsäurehaltigem Wasser behandelt und getrocknet.

Zur quantitativen Bestimmung des Albumins in einer Flüssigkeit sammelt man dasselbe, nachdem es auf die angegebene Weise gereinigt ist, auf einem tarirten Filter und trocknet bei 120°.

Bezüglich seiner Zusammensetzung und sonstigen Eigenschaften hat Pflanzeneiweiss viel Aehnlichkeit mit dem thierischen Eiweiss, das gelöst in den Vogeleiern, im Blute etc. vorkommt (vergl. thierische Eiweissstoffe).

In 100 Theilen Pflanzeneiweiss verschiedener Abstammung sind enthalten:

Kohlenstoff . . .	52—54	Thle.
Wasserstoff . . .	7,1—7,7	„
Sauerstoff	21—23	„
Stickstoff	15—17	„
Schwefel	0,8—1,0	„

2. Die Proteïnstoffe des Klebers.

Neben gewöhnlichem, in Wasser löslichem Pflanzeneiweiss enthalten die Getreidekörner und das Mehl als blut- und fleischbildenden Bestandtheil noch eine stickstoffhaltige Substanz, die man Kleber oder Gluten nennt. Um diesen Körper zu gewinnen, macht man Weizenmehl mit Wasser zu einem Teig an, bindet denselben in Leinwand und knetet unter einem Wasserstrahl so lange, bis alle Stärkekörnchen und das gelöste Albumin ausgewaschen sind, d. h. bis das Wasser nicht mehr milchig abläuft. Der Kleber bleibt im Tuche zurück und bildet eine gelblichgraue, weiche, elastische, zähe und klebrige Masse. Je reicher ein Mehl an Kleber ist, einen desto voluminöseren, elastischeren Teig liefert es beim Kneten mit Wasser, desto mehr Wasser wird gebunden und desto mehr „gibt das Mehl aus." In trockenen Jahren und auf kräftigem, stark gedüngtem Boden gewachsene Getreidekörner enthalten grössere Mengen Kleber als solche, die in feuchten Jahren und auf schlechtem Boden sich entwickelt haben.

Mehl von Weizen und Dinkel (Spelz) enthält 11—16% Kleber, Roggenmehl ist etwas ärmer daran, und zugleich ist der Kleber minder zäh und weniger plastisch als der von Weizen und Dinkel. Man kann daher aus Roggenmehl durch Kneten unter Wasser keinen Kleber abscheiden. Ebenso ist der Kleber in der Gerste verschieden von Weizenkleber und der Hafer steht durch seinen grossen Gehalt an Caseïn den Hülsenfrüchten näher als den Getreidearten.[1])

Bei schlechter Aufbewahrung des Mehls an einem feuchten Orte wird namentlich bei höherer Temperatur durch eintretende Gährung ein Theil des Klebers zersetzt, wodurch das Mehl die Eigenschaft verliert, einen dehnbaren Teig und lockeres, schwammiges, wohlschmeckendes Brod zu geben. Die Feuchtigkeit begünstigt die Entwicklung verschiedener Pilze, und das Mehl erhält einen unangenehmen, eigenthümlichen Geruch. Diese Veränderung des Klebers kann schon bei der Ernte durch anhaltende Nässe, d. h. beim Auswachsen der Körner beginnen.

Der Kleber ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkalien; im feuchten Zustande geht er beim Liegen an der Luft bald in Zersetzung (Fäulniss) über.

Er besteht aus einem Gemenge von mindestens vier Proteïnstoffen und enthält auch etwas Fett und Stärke[2]). Drei Proteïnstoffe des Klebers

---

[1]) Neuere Untersuchungen von Th. Weyl und Bischoff machen es wahrscheinlich, dass sich der Kleber im Mehle nicht schon fertig gebildet vorfindet, sondern erst unter dem Einflusse des Wassers aus einer kleberbildenden Substanz (Pflanzenmyosin) durch Einwirkung eines Fermentes entsteht. (Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., Bd. XIII, S. 367.)

[2]) Ritthausen, die Eiweisskörper der Getreidearten etc., Bonn, 1872. Sachsse, die Chemie und Physiologie der Farbstoffe etc., Leipzig, 1877.

sind in Weingeist löslich: das Glutenfibrin oder Pflanzenfibrin, das Gliadin oder der Pflanzenleim und das Mucedin; einer ist in Weingeist unlöslich: das Gluten-Caseïn oder der Kleberkäsestoff.

Um den Kleber in seine einzelnen Bestandtheile zu zerlegen und die in Weingeist löslichen Proteïnstoffe von den unlöslichen zu trennen, behandelt man den in viele kleine Stücke zertheilten Kleber zunächst mehrere Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur mit Weingeist von 60—70, später von 80—90 % und wiederholt diese Behandlung so lange, als noch beträchtliche Mengen Substanz in Lösung gehen. Der Rückstand, der in Weingeist unlösliche Proteïnstoff des Klebers, besteht aus Gluten-Caseïn oder Kleberkäsestoff.

Um letztere rein zu erhalten, löst man den Rückstand bei niedriger Temperatur (3—6 °) in Kaliwasser (das im Liter 1—2 g Kalihydrat enthält), lässt das Unlösliche (Stärkemehl, Kleie) sich absetzen, decantirt davon und fällt durch Zusatz von Schwefelsäure oder Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion das Gluten-Caseïn, das sich, in dichten, grau-weissen, klebrigen, etwas schleimigen Flocken absetzt. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser, dann mit bis zu 30—40 ° erwärmtem Weingeist von 70 %, und nach Behandeln mit Aether und Alkohol (um Fett zu entfernen) wird der Niederschlag über Schwefelsäure getrocknet. Dieses gereinigte Gluten-Caseïn bildet leichte Flöckchen von weisser bis aschgrauer Farbe, ist in Wasser unlöslich, auch in wässerigem Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur nur in sehr geringer Menge lösbar, aber in Kaliwasser leicht löslich. Nach Ritthausen enthält das Gluten-Caseïn, von verschiedenen Getreidearten abstammend:

Kohlenstoff	51—53 %;
Wasserstoff	7 %,
Sauerstoff	22—24 %,
Stickstoff	17 %,
Schwefel	1 %.

Eine dem Gluten-Caseïn sehr ähnliche Proteïnsubstanz findet sich im Buchweizen.

Die Reindarstellung und Trennung der drei in Weingeist löslichen Proteïnstoffe ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden.

Dampft man die kalt bereiteten alkoholischen Auszüge des Klebers auf die Hälfte ab, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung unreines Glutenfibrin (Kleberfaserstoff) als bräunlich-gelbe Masse ab, die man durch Waschen mit absolutem Alkohol und mit Aether von Pflanzenleim (Gliadin), Mucedin und Fett reinigt.

Glutenfibrin bildet im feuchten Zustande eine sehr zähe, zusammenhängende, in Wasser unlösliche Masse von bräunlich-gelber Farbe. Sehr charakteristisch für diese Proteïnsubstanz ist, dass sie sich in 60—70proc. Weingeist beim Erwärmen auflöst, beim Erkalten aber sich wieder vollständig abscheidet. In verdünnten Säuren (Essigsäure, Milchsäure, Salzsäure, Weinsäure u. a.) und in verdünnten

Alkalien löst sich dieser Körper schon in der Kälte leicht auf. Aus den Lösungen in Säuren wird er durch Alkalien wieder gefällt.

Das Glutenfibrin aus Weizen enthält:

54.3 % Kohlenstoff,
7.2 % Wasserstoff,
16.9 % Stickstoff,
20.6 % Sauerstoff,
1.0 % Schwefel.

Beim Keimen der Samen geht dieser Proteïnstoff in ein lösliches stickstoffhaltiges Ferment, in Diastase über, die das Vermögen besitzt, bei 50—70° grosse Mengen von Stärke in Zucker zu verwandeln (vergl. Maltose S. 263).

Eine dem Glutenfibrin sehr nahe stehende Substanz kommt im Mais vor (Maisfibrin).

In der vom Glutenfibrin abfiltrirten weingeistigen Flüssigkeit befinden sich das Gliadin und Mucedin des Klebers, die viel Aehnlichkeit mit einander haben und sich sehr schwer trennen lassen.

Im frischen Zustande bildet das Gliadin oder der Pflanzenleim eine schleimige, dem thierischen Leim ähnliche Substanz, die in kaltem Wasser aufquillt und in kochendem Wasser sich auflöst. In 60—70 procentigem Weingeist löst es sich leichter als in Wasser; ebenso ist es sehr leicht in verdünnten Säuren und Alkalien löslich.

Nach Ritthausen enthält es:

52.6 % Kohlenstoff,
7.1 % Wasserstoff,
18.0 % Stickstoff,
21.5 % Sauerstoff,
0.8 % Schwefel.

Da der Pflanzenleim auf den Zusammenhang des Klebers einen wesentlichen Einfluss ausübt, so hat eine beträchtliche Verminderung dieser Verbindung in Weizenkörnern die Folge, dass die Abscheidung von Kleber aus Weizenmehl schwierig ist, oder gar nicht mehr eintritt.

Mucedin oder Mucin, ebenfalls ein in Weingeist löslicher Bestandtheil des Klebers, bildet im frischen Zustande eine gelblich-weisse schleimige Masse, die sich vom Pflanzenleim durch grössere Löslichkeit in Wasser unterscheidet. In Weingeist von 60—70 % löst sich Mucedin schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf und kann daraus durch 90procentigen Weingeist flockig gefällt werden.

Nach Ritthausen enthält Mucedin aus Weizenmehl:

54.11 % Kohlenstoff,
6.90 % Wasserstoff,
16.63 % Stickstoff,
21.48 % Sauerstoff,
0.88 % Schwefel.

Nicht alle Proteïnstoffe, welche den Weizenkleber zusammensetzen, kommen im Kleber anderer Getreidekörner vor. So enthält z. B. der Kleber der Gerste und der des Roggen keinen Pflanzenleim; im Hafer findet sich nur wenig Pflanzenleim, dagegen viel Legumin (Pflanzenkäsestoff), wodurch er sich von allen anderen Getreidearten unterscheidet.

3. Pflanzencaseïne oder Pflanzenkäsestoffe

sind Eiweisskörper, die viel Aehnlichkeit mit dem Käsestoff der Milch haben, in Wasser nur wenig löslich und in Weingeist unlöslich sind. Dagegen lösen sie sich reichlich in Kaliwasser und in Lösungen von basisch phosphorsaurem Kalium, werden aber aus ihren Lösungen durch geringen Zusatz von Säuren wieder gefällt. Nach Ritthausen's Untersuchungen ist Phosphorsäure ein wesentlicher Bestandttheil der Pflanzencaseïne; letztere kann man deshalb als Phosphorsäure-Verbindungen ansehen. — Zur Gruppe der Pflanzencaseïne gehören:

a. Legumin, das den werthvollsten Bestandtheil der Hülsenfrüchte (Leguminosen) bildet und in Erbsen, Linsen, Bohnen, Wicken bis zu 20 und 30 % enthalten ist.

Um es darzustellen, zerstösst man Erbsen, Bohnen oder Linsen zu einem feinen Mehl, übergiesst dieses mit der 6—8fachen Menge Wasser, oder besser mit kalihaltigem Wasser (in 1 l Wasser 1 g Kalihydrat), und lässt die Mischung bei niederer Temperatur (4—6°) unter öfterem Umrühren 6 bis 8 Stunden lang stehen. Das Legumin löst sich in dem Wasser auf und kann, nachdem sich das Stärkemehl abgesetzt und die Flüssigkeit geklärt hat, mittelst sehr verdünnter Essigsäure (oder auch sehr verdünnter Salzsäure) in farblosen, schleimigen Flocken ausgeschieden werden.[1]) Der Niederschlag wird abfiltrirt, zuerst mit Wasser gewaschen, dann durch Behandeln mit Weingeist und Aether von Fett befreit und schliesslich über Schwefelsäure getrocknet.

Das getrocknete Legumin bildet ein weisses oder aschgraues Pulver, ist in reinem Wasser nur in äusserst geringer Menge, leicht aber in sehr verdünnten alkalischen Flüssigkeiten löslich, ebenso in solchen, die basisch phosphorsaure Alkalien enthalten. Es verbrennt nur schwierig und hinterlässt bei anhaltendem Glühen an der Luft einen kohligen Rückstand, welcher von basisch phosphorsaurem Kalium durchdrungen ist. Lediglich durch Vermittelung dieses Salzes löst sich das Legumin der

---

[1]) Lässt man die wässerige Leguminlösung einige Zeit stehen, so wird sie bald sauer unter Bildung von Milchsäure, wodurch das Legumin gerinnt, gerade so wie der Käsestoff beim Sauerwerden der Milch. Wird wässerige Leguminlösung gekocht und abgedampft, so scheidet sich das Legumin an der Oberfläche der Flüssigkeit in Form einer Haut ab, wie beim Abdampfen der Milch der Käsestoff. Nach dem Abnehmen erneuert sich die Haut immer wieder. Endlich wird Legumin durch Lab (Kälbermagen) aus Lösungen in gleicher Weise niedergeschlagen, wie der Käsestoff in der Milch.

Hülsenfrüchte in Wasser auf, denn reines Legumin ist darin fast unlöslich. [1])

Aschenfreies Legumin aus Erbsen, Bohnen, Linsen enthält im Mittel:

51.6 % Kohlenstoff,
7.0 % Wasserstoff,
16.2 % Stickstoff,
24.8 % Sauerstoff,
0.4 % Schwefel.

Im Hafer findet sich, wie oben bemerkt, als vorwiegender Eiweisskörper ein Pflanzen-Caseïn, sog. Avenin, welches viel Aehnlichkeit mit Legumin hat, jedoch bezüglich des Schwefelgehaltes und der Löslichkeitsverhältnisse auch dem Gluten-Caseïn des Klebers nahe steht.

Ein dem Legumin sehr ähnlicher Proteïnstoff ist

b. das Conglutin in den bitteren und süssen Mandeln, in den gelben Lupinen und in vielen Oelsamen. Es ist in Wasser nur in geringer Menge löslich, und unterscheidet sich von allen anderen Eiweissstoffen durch seinen grossen Stickstoffgehalt, der über 18 % beträgt.

Endlich ist zur Gruppe der Pflanzencaseïne noch

c. das Glutencaseïn (der Kleberkäsestoff) zu rechnen, der, wie oben erwähnt, den in Weingeist unlöslichen Bestandtheil des Weizen- und Roggenklebers bildet.

Th. Weyl [2]) betrachtet auf Grund seiner neueren Untersuchungen die Pflanzencaseïne als Zersetzungsprodukte gewisser Eiweisskörper, welche Hoppe-Seyler als Globuline bezeichnet. Nach ihm kommen in den frischen Samen keine Pflanzencaseïne vor, sondern werden erst durch die bei der Darstellung angewandten Säuren oder Alkalien aus den Globulinsubstanzen gebildet. Weyl schlägt daher vor, den Namen Legumin oder Pflanzencaseïn ganz aufzugeben und dafür „pflanzliche Globuline“ zu setzen.

Hoppe-Seyler bezeichnet mit dem Namen Globuline Eiweissstoffe, welche in Wasser unlöslich sind, sich in verdünnten Lösungen neutraler Alkalisalze, wie z. B. in verdünnter Kochsalzlösung, in Salpeter, schwefelsaurem Natrium vollständig lösen und daraus durch Zusatz von viel Wasser wieder abgeschieden werden. Bei längerer Berührung mit Wasser, oder durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien gehen sie allmählich in Eiweisskörper über, welche in Wasser und in neutraler Kochsalzlösung unlöslich sind aber in 1 procentiger Sodalösung und in verdünnter Salzsäure (1 pro Mille) sich auflösen.

Die bisher bekannten Globuline zerfallen nach ihrem Verhalten zur Kochsalzlösung in 2 Gruppen:

---

[1]) Bei der Bereitung von Erbsensuppen geht das blut- und fleischbildende Legumin ebenfalls in Lösung über. Durch Zusatz einer sehr geringen Menge von Soda zum Wasser wird die Löslichkeit desselben befördert.

[2]) Zeitschrift der physiolog. Chemie, I. Bd. (1877) S. 72 ff.

1. In solche, die in Kochsalzlösung jeder Concentration sich auflösen, und
2. in solche, die sich zwar in verdünnter (10procentiger) Kochsalzlösung lösen, aber in gesättigter Kochsalzlösung unlöslich sind, und aus ihrer neutralen Lösung beim Eintragen von Chlornatriumstücken gefällt werden.

Von den „pflanzlichen Globulinen" gehört zur ersten Gruppe das Pflanzen-Vitellin, welches aus pulverisirten Samen von Hafer, Mais, Erbsen, süssen Mandeln, weissen Senf und Para-Nüssen (Früchten der Bertholletia excelsa) mittelst einer 10procentigen Kochsalzlösung ausgezogen werden kann, und beim Sättigen der Lösung mit Kochsalz nicht gefällt wird. Erwärmt man aber die neutrale 10procentige Lösung, so coagulirt das Pflanzen-Vitellin bei 75°.

Die in vielen Samen, namentlich in der Paranuss, dann in der Rindenschicht der Kartoffeln, in den Zellkernen von Lathraea squamaria u. s. w. enthaltenen krystallisirten Proteïnkörper, welche als Krystalloide oder als Aleuronkrystalle bekannt sind (S. 603), lösen sich ebenfalls in einigen Tropfen einer 10procentigen Kochsalzlösung vollständig auf, und die neutrale Lösung coagulirt beim Erwärmen auf 75°. Mithin bestehen diese krystallisirten Proteïnkörper aus krystallisirtem Pflanzen-Vitellin.

Ein Vertreter der zweiten Gruppe der Globuline ist das Pflanzen-Myosin, welches in allen Reaktionen mit dem Hauptbestandtheil der Muskelfasern, dem Myosin, übereinstimmt. Es ist neben Pflanzen-Vitellin in grösserer Menge in den Samen der Hülsenfrüchte (Erbsen, Bohnen) und Getreidearten (Weizen, Hafer), dann im weissen Senf und in den süssen Mandeln enthalten und lässt sich aus den pulverisirten Samen mit 10procentiger Kochsalzlösung ausziehen.[1])

Die meist sauer reagirenden Kochsalz-Auszüge der bezeichneten Samen werden zum Nachweise des Myosins möglichst vollständig mit Natriumcarbonat (Soda) neutralisirt. Trägt man dann in die filtrirte, klare, meist gelblich gefärbte Lösung Steinsalzstückchen bis zur Sättigung ein, so scheidet sich nach kurzer Zeit das Myosin als flockiger Niederschlag ab.[2]) Auf Zusatz einiger Tropfen Wasser verschwindet derselbe, löst sich also in verdünnter Kochsalzlösung wieder auf. Die klare, neutrale Lösung des Myosins coagulirt wie das Myosin der Muskeln bei 55—60°.

Diese beiden Eiweissstoffe oder pflanzlichen Globuline, das Pflanzen-Vitellin und Pflanzen-Myosin, kommen nicht nur in Erbsen, Bohnen, Linsen, in Weizenkörnern und anderen Samen vor, sondern scheinen auch die wichtigsten Bestandtheile des Protoplasma in den Pflanzen und Thieren zu bilden.

---

[1]) Im Weizenmehl bildet das Pflanzenmyosin wahrscheinlich die Muttersubstanz, aus welcher auf Zusatz von Wasser durch Einwirkung eines Fermentes der Kleber sich bildet. Wird dem Mehl die gesammte Globulinsubstanz entzogen, so findet beim Kneten mit Wasser keine Kleberbildung statt (S. 643).

[2]) In China und Japan wird aus Sojabohnen Pflanzenkäse im Grossen dadurch bereitet, dass man die Bohnen in Wasser aufquillt, hierauf zu einem Brei zerreibt, denselben zwischen Leinwand auspresst, die Flüssigkeit klären lässt und dann zerflossenes Meersalz zusetzt, wodurch sich das Pflanzen-Myosin gallertartig ausscheidet. Die ärmere Volksklasse benutzt diesen Käse als ein kräftiges Nahrungsmittel.

B. Die Proteïnstoffe des thierischen Körpers.

I. Eiweiss oder Albumin.

Man unterscheidet hauptsächlich 2 Modifikationen des thierischen Albumins:

a. Das Eieralbumin (Eiereiweiss), welches sich gelöst, aber in äusserst dünnen durchsichtigen Zellen eingeschlossen in den Vogeleiern findet, und den gelben, fettreichen, aber eiweissarmen Dotter einschliesst.[1]) Durch Schlagen des Hühnereiweisses unter Wasser wird das Eiweiss gelöst, während die Membranen als feine flockig geballte Häutchen sich absetzen. Filtrirt man dann die Flüssigkeit durch Leinwand, so bleiben die feinen Membranen zurück; die filtrirte Eiweisslösung besitzt weder Geruch noch Geschmack, reagirt sehr schwach alkalisch und lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab ($\alpha = -35.5^0$). Bis auf 75 ° erhitzt gerinnt die Lösung und das Eiweiss geht in die unlösliche Modifikation über. Auch durch Alkohol lässt sich das Eiweiss aus Lösungen abscheiden.

Um Eiereiweiss im reinen und trocknen Zustande zu erhalten, lässt man das Weisse der Eier auf flachen Tellern eintrocknen und behandelt die getrocknete und gepulverte Masse mit destillirtem Wasser bei 30 °, wodurch sich das Eiweiss mit Hinterlassung der Zellhäute auflöst. Werden diese davon abfiltrirt und das Filtrat dann mit kochendem Alkohol versetzt, so wird das Eiweiss niedergeschlagen. Durch Kochen mit Alkohol und Aether wird der Niederschlag gereinigt und sodann bei 100 ° getrocknet. Will man auch die Aschenbestandtheile entfernen, so unterwirft man es nach dem Ansäuern mit Essigsäure der Dialyse, wobei reines Albumin zurückbleibt.

Durchschnittlich enthält Eiereiweiss:

53.5 % Kohlenstoff,
7.0 % Wasserstoff,
22.4 % Sauerstoff,
15.5 % Stickstoff,
1.6 % Schwefel.

---

[1]) Das Hühnerei besteht: a. aus der Kalkschale, einem Gebilde, das bis 97 % Calciumcarbonat, 1 % Calcium- und Magnesiumphosphat und 2 % organische Substanz enthält, und mit zahlreichen kleinen, Luft durchlassenden Poren versehen ist. Die innere Seite der Schale ist mit einer Membran ausgekleidet, die aus zwei Blättern besteht, welche an dem stumpfen Ende des Eies auseinander gehen und einen Luftraum zwischen sich lassen; b. aus dem Eiweiss, einer Lösung von 12—14 % Natriumalbuminat in Wasser mit Spuren von Fett und Traubenzucker, dann Chloriden, Phosphaten und anderen Salzen; c. aus dem Eidotter (Eigelb), einem alkalisch reagirenden Gemisch von Wasser, gelben oder gelbroth gefärbtem Eieröl (Fett), einer Proteïnsubstanz (Vitellin), und zahlreichen Mineralsalzen (Phosphaten und Kalisalzen). Ein Ei wiegt 50 bis 55 g und enthält ca. 6 g trockenes Eiweiss.

b. Das Bluteiweiss oder Serumalbumin. Dieser Proteïnstoff findet sich gelöst in allen thierischen Nährflüssigkeiten: im Blute (etwa 7 %), im Chylus, in der Lymphe, im Fleischsafte[1]) und in geringer Menge in der Milch. Bei Nieren- und Herzkrankheiten ist auch der Harn mehr oder weniger eiweissreich (S. 624).

Im Blute, in den Eiern und anderen thierischen Säften findet sich das Eiweiss in Verbindung mit ein wenig Alkali (Natron) und wird dadurch in Lösung erhalten. Dieses Eiweiss (Albuminnatron oder Natriumalbumin) scheidet sich beim Erhitzen seiner wässerigen Lösung nicht wie reines Eiweiss in Flocken aus, sondern bildet eine weisse, gallertartige Masse (Hartsieden der Eier) oder, wenn die Flüssigkeit verdünnt ist, eine milchige oder weissliche opalisirende Trübung.

Man kann das Bluteiweiss aus dem Blutserum auf gleiche Weise wie das Eiereiweiss darstellen. Es gleicht in den meisten Eigenschaften dem Hühnereiweiss, bildet im trockenen Zustande eine hellgelbliche, spröde, glasige, durchsichtige und hygroskopische Masse, ist in Wasser löslich, aber unlöslich in Alkohol und Aether. Seine Lösung lenkt die Polarisationsebene stärker nach links ab ($\alpha = 56^0$) als Eiereiweiss.

Wegen der massenhaften Verwendung in verschiedenen Zweigen der

---

[1]) Der zwischen den Fleischfasern befindliche, eiweisshaltige Saft trägt zum Nährwerth des Fleisches viel bei und muss demselben beim Kochen möglichst erhalten bleiben. Um dies zu erreichen, bringt man das Fleisch erst dann in den Topf, wenn das Wasser in vollem Sieden ist. Dadurch gerinnt das Eiweiss in den äusseren Schichten und bildet an der Oberfläche des Fleisches eine Hülle, welche das Eindringen des Wassers und das Auslaugen des Saftes im Innern des Fleisches verhindert. Unterhält man das Kochen 5 Minuten und sorgt dann dafür, dass das Wasser einige Stunden etwa 75—90° beibehält, so bekommt man ein saftiges, kräftiges Fleisch, aber eine schlechte Fleischbrühe. Das Innere des Fleisches darf nicht auf 100°, sondern nur auf 70—80° erhitzt werden, weil bei höherer Temperatur die Muskelsubstanz hart und zähe wird. Bringt man, wie es häufig geschieht, das Fleisch beim Ansetzen in kaltes Wasser und erhitzt letzteres allmählich zum Kochen, so werden die löslichen Theile des Fleisches besser ausgelaugt, das extrahirte Eiweiss gerinnt im kochenden Wasser, gelangt an die Oberfläche desselben, und wird als graue Masse abgeschieden und abgeschöpft. In diesem Falle wird der Nährwerth des Fleisches vermindert, aber bessere Fleischbrühe erhalten, als nach der ersten Methode. Gebratenes Fleisch hat vor dem gekochten den Vorzug, dass in ihm der Fleischsaft möglichst erhalten ist und das Fleisch nahezu seinen vollen Ernährungswerth besitzt. Steigt beim Braten die Temperatur des Fleisches im Innern nicht höher als auf etwa 56°, so bleibt das Fleisch im Innern roth und noch theilweise blutig (englische Bratmethode); steigt aber die Temperatur auf 70—75°, bei welcher das Eiweiss und der rothe Farbstoff des Fleisches (Haemoglobin) gerinnt, so wird es vollkommen gar. Bei der Bereitung des Pökelfleisches verliert das Fleisch einen grossen Theil seines Nährwerthes, indem dabei ein beträchtlicher Theil des Fleischsaftes in die Salzlake geht; das Kochsalz entzieht beim Einsalzen des Fleisches demselben nicht allein Wasser, sondern auch fast die Hälfte der löslichen Muskelbestandtheile.

Technik wird trockenes Eiweiss in Pulverform fabrikmässig theils aus Eiern durch Eintrocknen des Eiweisses bei gelinder Wärme, theils aus Blut in grosser Menge dargestellt. Um es aus Blut zu gewinnen, zerschneidet man geronnenes Blut in kleine Würfel, breitet diese auf feine Siebe aus und verdunstet das ablaufende Serum in flachen Schüsseln bei etwa 30—40° zur Trockne.[1])

Wegen der Eigenschaft des gelösten Albumins, beim Erhitzen zu gerinnen, wird es zum Klären und Schönen verschiedener Flüssigkeiten benutzt; ferner dient es bei der Vergoldung zum Grundiren, zur Fabrikation der für die Photographie unentbehrlichen Albuminpapiere, in grösster Menge aber in der Kattundruckerei zum Befestigen von Farben.[2])

2. Caseïn oder Käsestoff.

Das Caseïn bildet den wichtigsten blutbildenden Bestandtheil der Milch aller Säugethiere; es ist darin mit Hilfe von freiem Alkali (als Caseïn-Kali) gelöst enthalten.[3])

Um es darzustellen, wird abgerahmte und etwa mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnte Milch mit verdünnter Salzsäure oder Essigsäure tropfenweise versetzt, der flockige Niederschlag nach dem Filtriren oder Abpressen noch nass mit Wasser ausgewaschen, sodann zur Entfernung des Fetts mit Alkohol und Aether extrahirt und bei 100° getrocknet.[4])

Frisch gefälltes Caseïn bildet eine weisse, flockige Masse, die nach dem Trocknen hart, hornartig aussieht, gelblich gefärbt erscheint, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist, sich aber leicht in Wasser löst, welches

---

[1]) Die Fabrik von Mosselmann in Clichy bei Paris verarbeitete s. Z. täglich 30 000 bis 50 000 Eier auf Albumin.

[2]) Von dem kolossalen Albumin-Verbrauch kann man sich eine Vorstellung machen, wenn man bedenkt, dass die Kattundruckerei von Dollfuss, Mieg u. Co. zu Mühlhausen im Elsass allein jährlich 10 000 kg trockenes Albumin verbraucht, und dass die Aktiengesellschaft in Dresden zur Erzeugung photographischer Papiere allwöchentlich 200 kg Albumin bedarf.

Da ein erwachsener Mensch zur ausreichenden täglichen Ernährung ca. 118 g Eiweissstoffe nothwendig hat, so verbraucht obige Kattunfabrik in Mühlhausen jährlich die Tagesration an Blutbildnern von 84 745, oder den Jahresbedarf von 232 Menschen. Durch die Industrie gehen somit grosse Quantitäten dieses werthvollen Nahrungsstoffes verloren.

[3]) Frauenmilch enthält nach neueren Untersuchungen von Dr. Radenhausen kein Caseïn, sondern nur ein Albumin mit geringen Beimengungen anderer Proteïnstoffe, und etwas Pepton. (Zeitschr. f. physiol. Chemie, V. Bd. (1881), S. 29.

[4]) Kommt Milch in den Magen, so gerinnt durch den sauren Magensaft zuerst das Caseïn, das später durch die Einwirkung von Pepsin wieder gelöst wird.

sehr wenig Salzsäure oder Alkali enthält. Das Caseïn der Kuhmilch enthält durchschnittlich:

53.50 % Kohlenstoff,
7.05 % Wasserstoff,
15.77 % Stickstoff,
22.78 % Sauerstoff,
0.90 % Schwefel.

Die Gerinnung der Milch (Abscheidung von Käsestoff) kann nicht nur durch Zusatz einiger Tropfen Säuren (Mineralsäuren oder organischen Säuren), sondern auch durch Erwärmen derselben mit einem kleinen Stückchen Kälbermagen (Lab) auf 50—60° so vollständig geschehen, dass in den Molken (S. 266) ausser Milchzucker und Salzen nur sehr kleine Mengen von Caseïn zurückbleiben. Die Coagulation des Käsestoffs wird in diesem Falle durch ein in der inneren Schleimhaut des Kälbermagens enthaltenes Ferment bewirkt. Man macht davon im Grossen bei der Käsefabrikation Gebrauch.[1])

Freiwillig scheidet sich der Käsestoff beim Sauerwerden der Milch durch die Bildung von Milchsäure aus (S. 317).[2])

---

[1]) Das mit Fett gemengte Caseïn bildet im reifen und getrockneten Zustande den Käse. Fetter Käse wird aus nicht abgerahmter süsser Milch durch Coagulation mittelst Lab gewonnen, magerer Käse aus abgerahmter saurer Milch abgeschieden (Quark, Topfen). Der Käsestoff wird unter Zusatz von Kochsalz in die jeder Käsesorte eigenthümliche Form gebracht, auf Brettern getrocknet und dann in den Käsekellern unter dem Einflusse von Spaltpilzen zum Reifen aufgestellt. In Folge eines Fäulnissprocesses bilden sich als Zersetzungsprodukte Leucin, Tyrosin, Butylamin, Ammoniak, dann flüchtige Fettsäuren (Buttersäure, Valeriansäure, Caprin-, Capronsäure und Milchsäure), welche dem Käse zum grössten Theile den eigenthümlichen Geruch und Geschmack ertheilen.

Fertiger Käse enthält ausser obigen Stoffen 20—25 % Proteïnstoffe, 3—20 % Butterfett, 1—8 % Salze und 50—40 % Wasser.

Näheres über Käsebereitung findet sich in Otto's Handbuch der chemischen Technologie, dann in Fleischmann's „Molkereiwesen". Ueber Käse-Analysen vergl. Fresenius, Zeitschr. d. analyt. Chemie 1873, Heft 3.

[2]) Ausser Käsestoff enthält die Milch noch etwas Albumin, dann Fett (Butter), Milchzucker, Salze, namentlich Phosphate der Alkali- und Erdalkalimetalle, und Wasser (S. 266). Der Käsestoff, der Milchzucker und die Salze befinden sich in Auflösung und bilden eine farblose Flüssigkeit, in welcher zahllose mikroskopisch kleine Fettkügelchen schwimmen, welche die Milch weiss und undurchsichtig machen. Die Fettkügelchen sind mit einer dünnen Hülle (Stroma) umgeben, so dass Aether, mit Milch geschüttelt, fast kein Fett aufnimmt. Es geschieht dieses erst auf Zusatz von etwas Alkali, welches diese Hüllen allmählich auflöst.

Die Menge der festen Bestandtheile wechselt sehr bei verschiedenen Thierarten und verschiedenen Individuen. Frauenmilch enthält 11—13, Kuh- und Ziegenmilch 13—14, Stutenmilch 16, Hundemilch 25 %. Der Fettgehalt schwankt zwischen 3 und 5, der Ei-

Viele Aehnlichkeit mit dem Caseïn der Milch hat der im Eidotter neben Fett, Lecithin, Nucleïn enthaltene Proteïnkörper, das Vitellin, welches leicht durch Entfernen des Fettes aus dem gekochten und gepulverten Dotter mit Aether als weisse Masse erhalten werden kann. Durch Auflösen in möglichst wenig 10procentiger Kochsalzlösung und wiederholtes Fällen mit Wasser und Lösen in einigen Tropfen 10procentiger Chlornatriumlösung wird es gereinigt. In der neutralen, klar filtrirten 10procentigen Kochsalzlösung coagulirt es beim Erwärmen auf 75°. Seinem Verhalten nach gehört das Vitellin zu den Globulinkörpern. (S. 647.)

3. Blutfibrin oder Blutfaserstoff.

Dieser Eiweisskörper ist nur im unlöslichen Zustande bekannt und entsteht aus dem Blute. Sobald dasselbe den lebenden Körper verlassen hat, gerinnt es nach wenigen Minuten und theilt sich in eine farblose Flüssigkeit (Blutserum) und in den Blutkuchen, welcher aus Fibrin besteht, das noch viele Blutkörperchen eingeschlossen enthält [1]).

Wird frisch aus den Adern gelassenes Blut mit einem hölzernen Quirl oder mit einem Glasstabe heftig umgerührt, oder mit Ruthen geschlagen, so setzt sich an die Stäbe das Fibrin in langen Fasern an, die Blutkörperchen einschliessen. Bringt man dann das Gerinnsel in ein Leinwandsäckchen, so lassen sich die Blutkörperchen durch Kneten unter fliessendem Wasser fast vollständig entfernen. Auch aus dem Blutkuchen lässt sich reines Fibrin gewinnen, wenn man die eingeschlossenen Blutkörperchen durch Waschen mit Wasser beseitigt.

Das Fibrin ist im Blute nicht fertig gebildet enthalten, sondern bildet sich erst nach dem Austritt desselben aus dem lebenden Organismus durch Vereinigung von zwei im Blute und anderen thierischen Flüssigkeiten (Chylus, Lymphe) gelöst enthaltenen Eiweisskörpern, die einander sehr ähnlich sind und als Varietäten des Albumins betrachtet werden können: von Fibrinogen oder fibrinogener Substanz und von Paraglobulin oder fibrinoplastischer Substanz. Letzteres findet sich im Blute (im Blutplasma), [2]) das Fibrinogen ist im Chylus, im Herzbeutelwasser des Rindes und in den rothen Blutkörperchen enthalten, aus

---

weissgehalt zwischen 2 und 8, der Milchzucker zwischen 2 und 9, der Salzgehalt zwischen 0.25 und 1.5 %.

Eine Anleitung zur rationellen Behandlung der Milch findet sich in Fleischmann's „Molkereiwesen", dann von Prof. Kirchner, dem Leiter des Molkerei-Cursus in Halle, im II. Theil von Mentzel's landwirthsch. Kalender, Jahrg. 1881.

[1]) Wird das Blutserum (Blutwasser) bis zu 70° erhitzt, so gerinnt das aufgelöste Albumin und gesteht zu einer Gallerte.

[2]) Paraglobulin ist auch in der Krystalllinse und in der Glasflüssigkeit des Auges enthalten.

welchen es beim Gerinnen des Blutes in das Blutplasma diffundirt. Beide Albuminate können durch Essigsäure oder Kohlensäure gefällt werden, sind dann in Wasser unlöslich, lösen sich aber in verdünnter Salzsäure und in verdünnter (10proc.) Kochsalzlösung auf. Mengt man diese Lösungen, so verbinden sich die beiden Albuminate zu unlöslichem Fibrin, das sich ausscheidet. Auf der Bildung von Fibrin beruht auch das Gerinnen des in den Adern von Leichen befindlichen Blutes.

Worin die Ursache liegt, dass das Blut ausserhalb des Körpers gerinnt, während es im lebenden Körper flüssig bleibt, ist nicht bekannt.

Bei Temperaturen unter 0° (Kältemischungen) gerinnt das Blut nicht; ebenso wird die Gerinnung aufgehoben durch Sättigung mit Kohlensäure oder besser dadurch, dass man das direkt aus den Adern kommende Blut in die Lösungen gewisser Salze: in eine concentrirte Lösung von Natriumsulfat, in Salpeter- oder starke Kochsalzlösung fliessen lässt.

Das Fibrin bildet im frischen Zustande eine grauweisse, zähe, elastische, faserige Masse, die in Wasser, Alkohol und Aether, dann in verdünnter Salzsäure und Kochsalzlösung unlöslich ist, in letzterer aber stark aufquillt. Von verdünnten Alkalien wird Fibrin, besonders bei gelindem Erwärmen, gelöst und durch Säuren wieder gefällt. Bei 140° getrocknet enthält das Fibrin aus Rinderblut durchschnittlich:

52.51 % Kohlenstoff,
6.98 % Wasserstoff,
17.34 % Stickstoff,
21.67 % Sauerstoff,
1.50 % Schwefel.

4. Myosin oder Muskelfibrin.

Das Myosin, von W. Kühne entdeckt,[1]) ist ein dem Blutfibrin sehr ähnlicher Eiweisskörper; es bildet einen Hauptbestandtheil der Muskeln (des Fleisches) und findet sich während des Lebens im flüssigen Inhalt der Muskeln (im Muskelplasma). Nach dem Aufhören des Lebens gerinnt es innerhalb der Muskeln schneller oder langsamer und ist die Ursache der Todtenstarre.[2])

---

[1]) W. Kühne, Physiolog. Chemie. Leipzig, 1868, S. 273. Eine neue Arbeit über Darstellung und Eigenschaften des Myosins von Danilewsky findet sich in der Zeitschrift für physiol. Chemie 1881, S. 158.

[2]) Die Muskeln, im gewöhnlichen Leben Fleisch genannt, bestehen aus sehr feinen unlöslichen Fasern, die zu Bündeln vereinigt sind, umschlossen und durchzogen von Binde-

Es lässt sich am einfachsten dadurch erhalten, dass man fein zerhacktes und mit Wasser ausgelaugtes fett- und sehnenfreies Fleisch (am besten Kalbfleisch oder Hühnerfleisch) mit 10—20procentiger Salmiaklösung anrührt und mehrere Stunden stehen lässt. Nach dem Coliren lässt sich die Flüssigkeit durch Papier filtriren. Tropft man dann die dicke, opalescirende Flüssigkeit in kaltes destillirtes Wasser, so scheidet sich das Myosin als feines Gerinnsel aus.

Es ist unlöslich in Wasser, dagegen sehr leicht löslich in verdünnter Salzsäure (4 ccm Säure auf 1 l Wasser), in verdünnten Alkalien und in verdünnter (5—10procentiger) Kochsalzlösung oder in 10—15procentiger Salmiaklösung. Aus dieser Lösung wird es durch concentrirte Kochsalzlösung wieder gefällt, aus schwach sauren Lösungen durch Erhitzen.

Myosin zersetzt, ähnlich wie Fibrin, sehr rasch Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2) unter Abscheidung von Sauerstoff (O) und Bildung von Wasser (H_2O).

Löst man Myosin in sehr verdünnter Mineralsäure (Salzsäure von 0.1%), oder extrahirt man fein zerhacktes, mit Wasser ausgewaschenes Fleisch mit salzsäurehaltigem Wasser, so verwandelt sich das Myosin in

Syntonin, ein Eiweisskörper, der sich auch beim Lösen von Fibrin und allen anderen Eiweissstoffen in concentrirter Salzsäure bildet. Aus der filtrirten Flüssigkeit wird das Syntonin durch Neutralisiren mit Natriumcarbonat als gallertartiger weisser Brei gefällt. Es ist in Wasser und Kochsalzlösung unlöslich, leicht löslich in verdünnter Salzsäure und sehr verdünnten kohlensauren Alkalien. Diese Lösungen scheiden das Syntonin ab, wenn sie kalt mit Kochsalz oder verschiedenen anderen Salzen versetzt werden.

5. Haemoglobin oder Haematoglobulin.

Diesem eigenthümlichen Proteïnkörper verdankt das Blut und das Fleisch des Menschen und der meisten Säugethiere ihre rothe Farbe. So lange das Blut in den Adern des lebenden Körpers fliesst, bildet es eine

---

gewebe, Fettgewebe, Blutgefässen und Nerven, und durchtränkt von einer eiweiss- und salzreichen Flüssigkeit (Muskelsaft). Die Hauptbestandtheile des Fleisches sind: Wasser 75--77 %, stickstoffhaltige Substanzen 16—27 %, Fett und andere stickstofffreie Stoffe 2—5 %, anorganische Salze 1—2 %. Zu den stickstoffhaltigen Substanzen des Fleisches gehören: Myosin, Albumin, Kreatin, Kreatinin, Sarkin, Xanthin, Inosinsäure, Harnsäure, Harnstoff, der rothe Farbstoff (identisch mit Hämoglobin), ferner die Muskelfaser und das Bindegewebe (leimgebende Substanz); als stickstofffreie Verbindungen finden sich neben Fett: Inosit, Glycogen, etwas Zucker (Traubenzucker), Dextrin (im Pferdefleische), Fleischmilchsäure und flüchtige Fettsäuren (Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure); die anorganischen Salze (Asche) bestehen vorzugsweise aus Kaliumphosphat und Chlornatrium, dann aus Natrium-, Magnesium-, Calciumphosphat und etwas Eisen. Durchschnittlich enthält frisches Fleisch nur 23 % feste Stoffe, wovon etwa 7 % in Wasser löslich sind. Zerhacktes Fleisch mit Wasser extrahirt, hinterlässt deshalb nach dem Trocknen nur 16—17 % unlösliche Substanz.

klare, alkalisch reagirende Flüssigkeit (Blutplasma), in welcher zahlreiche, nur unter dem Mikroskope erkennbare, bei Menschen und Säugethieren kreisrunde, bei Vögeln elliptische, theils rothe, theils farblose Blutkörperchen schwimmen.[1]) Im Menschenblut sind die rothen Blutkörperchen vorherrschend, doch finden sich neben diesen auch farblose (Chyluskörperchen oder Lymphkörperchen), welche aus dem Chylus stammen und als die Vorstufe der rothen Körperchen anzusehen sind, indem sie sich im Blutstrome allmählich zu rothen Körperchen umbilden. Den Hauptbestandtheil der rothen Blutkörperchen bildet das Haemoglobin, indem sie sich von anderen Proteïnstoffen durch seinen Eisengehalt und durch seine Krystallisationsfähigkeit unterscheidet. Menschenblut enthält 12.2 % Haemoglobin.[2])

Um es zu gewinnen, befreit man das Blut durch Schlagen vom Fibrin, verdünnt das Serum etwa mit der gleichen Menge Wasser und setzt Alkohol (1/8 Vol.) hinzu. Nach 24stündigem Stehen bei niedriger Temperatur (0°) scheidet sich das Haemoglobulin in mikroskopisch kleinen rhombischen Krystallen von violetrother Farbe aus. Durch Umkrystallisiren aus Wasser bei niedriger Temperatur unter Zusatz von etwas Alkohol lassen sich die Krystalle reinigen. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure unter der Luftpumpe bei einer Temperatur von 0° bildet Haemoglobin ein ziegelrothes Pulver.

In Wasser ist Haemoglobin mit rother Farbe löslich. Die wässerige Lösung desselben (oder Blut mit dem 40fachen Volumen Wasser verdünnt) zeigt selbst bei sehr starker Verdünnung vor dem Spalt des Spectroskops (in einer etwa 1 ccm dicken Schicht geprüft) zwei dunkle Absorptionsstreifen zwischen den Frauenhofer'schen Linien D und E des Sonnenspectrums (im Gelb und Grün). Diese Reaktion ist so charakteristisch und empfindlich, dass man Spuren von Blut daran erkennen kann. Will man z. B. Blut-

---

[1]) Die klare, alkalisch reagirende Blutflüssigkeit (Blutplasma) enthält ausser (78 %) Wasser als Hauptbestandtheile drei gelöste Eiweisskörper: Serum-Albumin, Fibrinogen und Paraglobulin, dann gelöste Mineralsalze (phosphorsaure, schwefelsaure, kohlensaure Alkalien, Chlornatrium und Chlorkalium, etwas phosphorsaures Calcium und Magnesium, endlich Spuren von Kieselsäure. Ausserdem finden sich im Blute in geringer Menge: Fetttröpfchen, Lecithin, Cholesterin, Spuren von Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure, Traubenzucker, Kreatin und Kreatinin, endlich noch Gase: Sauerstoff, Kohlensäure und Stickstoff.

[2]) Bei der Bleichsucht oder Blutarmuth (Anämie, Chlorose) ist das Blut arm an Hämoglobin und rothen Blutkörperchen; diese so häufig vorkommende Krankheit gibt sich durch Blässe der Haut, der Lippen, des Zahnfleisches, der Schleimhaut, welche die Mundhöhle auskleidet, der inneren Fläche der Augenlider zu erkennen. Sie ist meistens Folge mangelhafter Ernährung oder mangelhafter Verdauung der Nahrungsmittel. Nahrhafte, leicht verdauliche Kost (Eier, Milch, kräftige und fette Fleischbrühe, weiches, saftiges Fleisch etc.), dann eisenhaltige Präparate (milchsaures Eisen oder eisenhaltiges Mineralwasser, eisenhaltige Chocolade), kräftiges Athmen in reiner Luft heben das Uebel am sichersten.

flecken in Kleidungsstücken, auf Holz, Metallen etc. nachweisen, so schabt man die Substanz ab, digerirt sie in einem Schälchen mit Wasser, filtrirt in ein Proberöhrchen und untersucht mit dem Spectroskop. Sind die beiden Absorptionsstreifen vorhanden, so hat man es mit Blutflecken zu thun.

Diese Eigenschaft kommt aber nur dem sauerstoffhaltigen Blute (dem Oxyhaemoglobin) zu. Erwärmt man Blut nach Zusatz eines Tropfens Ammoniak auf 40—50°, oder versetzt man es mit kleinen Mengen einer reducirenden Substanz, z. B. mit Schwefelammonium oder einfach Schwefelnatrium, wodurch sauerstofffreies Haemoglobin sich bildet, so werden diese beiden Streifen durch einen einzigen breiteren, an den Bändern etwas verwaschenen, in der Mitte zwischen D und E liegenden Streifen ersetzt. Schüttelt man darauf das so behandelte Blut mit atmosphärischer Luft oder mit Sauerstoff, so zeigt es sofort wieder die beiden Absorptionsstreifen des sauerstoffhaltigen Haemoglobins.

Zu den wichtigsten Eigenschaften des Haemoglobins gehört die Fähigkeit desselben, sich mit einigen Gasen (Sauerstoff, Kohlensäure) zu eigenthümlichen Verbindungen zu vereinigen, welche krystallisirbar sind, aber diese Gase so lose gebunden enthalten, dass sie dieselben schon bei gewöhnlicher Temperatur wieder abgeben, ohne dadurch die Fähigkeit zu verlieren, sich mit denselben wieder zu vereinigen. Das Haemoglobin der Blutkörperchen vermittelt deshalb im Blute bei der Athmung die Aufnahme von Sauerstoffgas aus der atmosphärischen Luft. Dieses sauerstoffhaltige Haemoglobin (Oxyhaemoglobin) ertheilt dem arteriellen Blute seine hellrothe Farbe, das sauerstoffarme, aber kohlensäurereiche Haemoglobin ist dunkler und färbt das Venenblut dunkelroth.

Kohlenoxyd, Stickstoffoxyd, Cyanwasserstoff (Blausäure) treiben aus Oxyhaemoglobin Sauerstoffgas aus und verbinden sich mit Haemoglobin so fest, dass sie die Blutkörperchen unfähig machen, wieder eingeathmeten Sauerstoff aufzunehmen, wodurch Erstickungstod eintreten muss. Es erklärt sich dadurch die tödtliche Wirkung des Kohlenoxydgases (im Kohlendunst) und der Blausäure.

Das Haemoglobin ist so überaus leicht zersetzbar, dass seine wässerige Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sich bald schmutzig braun färbt unter Bildung von zwei, dem Albumin und Fibrin ähnlichen Proteïnstoffen und mehreren flüchtigen Fettsäuren (Ameisensäure, Buttersäure).[1])

[1]) Der rothe Blutfarbstoff (Hämoglobin) hat mit dem grünen Farbstoff der Pflanzen (Chlorophyll) insofern Aehnlichkeit, als beide stickstoff- und eisenhaltig sind, sich durch Krystallisationsfähigkeit auszeichnen, charakteristische Absorptionsstreifen im Spectrum bilden und die Fähigkeit besitzen, Sauerstoffgas und Kohlensäuregas aus der Luft zu absorbiren.

Durch Behandeln mit Alkalien und Säuren spaltet sich das sauerstoffhaltige Haemoglobin in 2 Eiweissstoffe und in einen braunen Farbstoff: Haematin, der 9 % Eisen enthält.[1]) Man kann daher das Haemoglobin als eine Verbindung eines albuminartigen Körpers mit einem eisenhaltigen Farbstoff (Haematin) betrachten.

Das Haematin verbindet sich leicht mit Salzsäure und liefert dunkelroth gefärbte Krystalle von salzsaurem Haematin (sog. Haeminkrystalle), die für den Nachweis von Blut in gerichtlichen Fällen sehr charakteristisch sind. Erwärmt man Haemoglobin, Blutkörperchen oder Blut mit überschüssiger concentrirter Essigsäure (Eisessig) unter Zusatz von Kochsalz, so scheiden sich beim Erkalten aus der schwarzrothen Lösung allmählich mikroskopische rhombische Haeminkrystalle (salzsaures Haematin) von dunkelrother oder rothgelber Farbe aus, die in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich sind.

Die Darstellung der salzsauren Haematinkrystalle gelingt auch schon aus einem einzigen Tropfen getrockneten Blutes. Man verreibt zu dem Zwecke den Bluttropfen mit einer Spur (1 Körnchen) Kochsalz zu feinem Pulver, breitet es trocken auf einem mikroskopischen Objektträger aus, lässt 1 Tropfen Eisessig zufliessen und erwärmt gelinde. Beim Verdunsten des erkaltenden Präparates unter dem Mikroskop findet sich das Gesichtsfeld mehr oder weniger erfüllt von rothbraun gefärbten salzsauren Haematinkrystallen, die zwischen farblosen Krystallen von Kochsalz und Natriumacetat liegen. Der Nachweis, ob Flecken auf Kleidern, Holz, Metallen etc. von Blut herrühren, kann auf diese Weise mit Sicherheit geliefert werden.

Dritte Gruppe:

Nicht-eiweissartige stickstoffhaltige Pflanzenbestandtheile.

Amidverbindungen.

(Säure-Amide und Amidosäuren.)

Wir haben schon verschiedene stickstoffhaltige Substanzen: Pflanzenbasen oder Alkaloide, stickstoffhaltige Glucoside (S. 478), Peptone oder peptonähnliche Körper (S. 641) kennen gelernt, die neben Eiweissstoffen im Safte gewisser Pflanzen in geringer Menge vorkommen. Ebenso werden wir bald einige unorganische Stickstoffverbindungen (Nitrate und Ammoniaksalze) besprechen, die im Safte verschiedener Pflanzen ebenfalls in sehr geringer Menge auftreten. In den letzten 10 Jahren wurde

[1]) Braunrothes Hämatin ist auch ein Bestandtheil der Fäces.

aber durch zahlreiche Untersuchungen nachgewiesen, dass neben Proteïnstoffen viel allgemeiner verbreitet und in weit grösserer Menge andere stickstoffhaltige nicht-eiweissartige Substanzen in den Pflanzen vorkommen, die ihrer chemischen Constitution nach theils zu den Säure-Amiden, theils zu den Amidosäuren (S. 118) gehören.

Allgemeiner Charakter der Säureamide.

Die stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, welche man als Säureamide oder kurzweg als Amide bezeichnet, sind Säure-Derivate, die aus Säuren entstehen, wenn die im Carboxyl enthaltene Hydroxylgruppe (OH) durch die Amidgruppe (NH_2) ersetzt wird. Man kann diese Verbindungen aber auch als Substitutionsprodukte (Abkömmlinge) des Ammoniaks ansehen, in welchem an Stelle von Wasserstoff Säureradicale getreten sind.

Je nachdem 1, 2 oder alle 3 Wasserstoffatome im Ammoniak durch Säureradicale ersetzt sind, unterscheidet man primäre, secundäre und tertiäre Amide.

In den primären Amiden ist im Ammoniakmolecül 1 Wasserstoffatom durch ein einwerthiges Säureradical substituirt:

Das Amid der Essigsäure $= CH_3.COOH$, ist Acetamid $= CH_3.CONH_2$ oder $C_2H_3O.NH_2$, das Amid der Ameisensäure $= H.COOH$, ist Formamid $= CHO.NH_2$.

Die primären Amide entstehen durch Vereinigung einer Säure mit Ammoniak unter Austritt von Wasser, oder durch Einwirkung von Säureanhydriden auf Ammoniak.

Werden in einem Ammoniakmolecül 2 Wasserstoffatome durch 2 einwerthige oder durch ein zweiwerthiges Säureradical, oder durch ein Säureradical und ein Alkoholradical ersetzt, so entstehen secundäre Amide, welche die Gruppe NH (Imid) enthalten, z. B. Diacetamid $= (C_2H_3O)_2NH$.

Treten im Ammoniak an die Stelle von 3 Atomen Wasserstoff 3 Säureradicale, oder 2 Säure- und 1 Alkoholradical, oder 1 Säure- und 2 Alkoholradicale, so entstehen die tertiären Amide: $(C_2H_3O)_3N$ = Triacetamid.

Amide, welche die Gruppe NH_2 nur einmal enthalten, nennt man Monoamide, wie Acetamid, $C_2H_3O.NH_2$, Formamid, $CHO.NH_2$; diejenigen Amide, in welchen 2 Hydroxylgruppen durch Amid (NH_2) substituirt sind, bezeichnet man als Diamide, wie z. B. Carbomid oder Harnstoff, $CO(NH_2)_2$, das Diamid der hypothetischen Kohlensäure, $CO(OH)_2$ (S. 113).

Sämmtliche Säureamide (Amide) sind feste, krystallinische, in Alkohol und Aether, oder auch in Wasser lösliche Körper. Sie besitzen gleichzeitig den Charakter von Basen und von schwachen Säuren und können sich deshalb sowohl mit Säuren als mit Basen zu Salzen verbinden. Durch Säuren werden sie leicht zersetzt. Wird ihre wässerige Lösung mit Alkalien oder mit verdünnter Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure etc. gekocht, so zerfallen sie unter Aufnahme von Wasser in die dem Radicale entsprechende organische Säure und in Ammoniak, welches letztere sich mit HCl zu Chlorammonium verbindet. So z. B. spaltet sich Acetamid beim Kochen mit Salzsäure unter Aufnahme von Wasser in Essigsäure und Ammoniak:

$$\underset{\text{Acetamid}}{C_2H_3O.NH_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_3O.OH} + \underset{\text{Ammoniak.}}{NH_3}$$

Die Bildung von Ammoniak beim Kochen mit Salzsäure ist für alle Säure-Amide so charakteristisch, dass man dieses Verhalten zur Erkennung derselben in Pflanzensäften oder wässerigen Pflanzenauszügen benutzt.

Eine andere Methode, Amide in Pflanzensäften zu erkennen und quantitativ zu bestimmen, gründet sich auf die Eigenschaft derselben, durch Einwirkung von salpetriger Säure (NO_2H) unter Stickstoffentwicklung zersetzt zu werden und die zugehörige organische Säure frei zu machen:

$$\underset{\text{Acetamid}}{C_2H_5O.NH_2} + \underset{\text{Salpetrige Säure}}{NO.OH} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Stickstoff.}}{N_2} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_3O.OH}$$

Bei der Zersetzung der Säure-Amide durch salpetrige Säure wird neben dem Stickstoff des Amids auch der Stickstoff der salpetrigen Säure in Freiheit gesetzt: es kann in diesen Fällen mithin nur die Hälfte der erhaltenen Stickstoffmenge den Amiden zugerechnet werden. Man kennt aber auch Amidverbindungen (Säure-Amide), wie das Asparagin, welche bei ihrer Zersetzung mit salpetriger Säure nur so viel Stickstoff entwickeln, als sie selbst enthalten. Die Zersetzung von Asparagin ergibt sich aus der Formelgleichung:

$$\underset{\text{Asparagin}}{C_4H_8N_2O_3} + \underset{\text{Salpetrige Säure}}{NO.OH} = \underset{\text{Aepfelsäure}}{C_4H_6O_5} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} + \underset{\text{Stickstoff.}}{2N}$$

Allgemeiner Charakter der Amidosäuren. Die Amidosäuren sind ebenfalls stickstoffhaltige organische Verbindungen, welche die Amidogruppe NH_2, aber gleichzeitig auch die Carboxylgruppe COOH enthalten. Diese Verbindungen entstehen, wenn in einem Säureradical der Wasserstoff durch die Amidogruppe NH_2 vertreten wird:

$CH_3.COOH$	gibt	$CH_2(NH_2)COOH$
Essigsäure		Amidoessigsäure (Glycocoll)
$CH_3.CH_2.COOH$	gibt	$CH_3.CH(NH_2).COOH$
Propionsäure		Amidopropionsäure (Alanin)
$C_6H_5.COOH$	gibt	$C_6H_4(NH_2).COOH$
Benzoësäure		Amidobenzoësäure
$C_5H_{11}.COOH$	gibt	$C_5H_{10}(NH_2)COOH$
Capronsäure		Amidocapronsäure (Leucin)
$C_2H_4(COOH)_2$	gibt	$C_2H_3(NH_2)(COOH)_2$
Bernsteinsäure		Amidobernsteinsäure (Asparaginsäure)
$C_3H_6(COOH)_2$	gibt	$C_3H_5(NH_2)(COOH)_2$
Glutarsäure		Amidoglutarsäure (Glutaminsäure).

Nach der Zahl der NH_2-Gruppen, welche an Stelle von Wasserstoff in das Molecül eines Säureradicals eingetreten sind, bezeichnet man die Amidosäuren als Mono-, Di-, Tri-Amidosäuren, z. B.:

$C_7H_5O_2.NH_2$	$C_7H_4O_2(NH_2)_2$	$C_7H_3O_2(NH_2)_3$
Amidobenzoësäure	Diamidobenzoësäure	Triamidobenzoësäure.

Der H der NH_2-Gruppe kann in den Amidosäuren auch durch Alkohol- oder Säureradicale vertreten werden, wodurch secundäre und tertiäre Amidosäuren entstehen:

Beispiel einer secundären Amidosäure: $C_3H_5O_2.NHCH_3$ = Methylamidoessigsäure,

„ „ tertiären Amidosäure: $C_3H_5O_2N(CH_3)_2$ = Dimethylamidoessigsäure.

Sämmtliche Amidosäuren sind stickstoffhaltige krystallinische Körper, die sich in Wasser leicht lösen, in absolutem Alkohol und in Aether meist unlöslich sind. Sie reagiren neutral, besitzen theils den Charakter von Säuren, theils den schwacher Basen, und bilden daher sowohl mit Säuren als mit Basen salzähnliche Verbindungen; ferner können sie sich auch mit einigen Salzen direkt vereinigen. Durch Einwirkung von salpetriger Säure werden sie wie die Säure-Amide unter Entwicklung von Stickstoff zersetzt, durch Kochen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, ebenso durch Kochen mit Alkalien werden sie aber nicht verändert und liefern kein Ammoniak, wodurch sie sich wesentlich von den Säure-Amiden unterscheiden.

Vorkommen und Vertheilung der Amidoverbindungen in den Pflanzen.

Noch vor 10 Jahren glaubte man allgemein, der in den Pflanzen vorhandene Stickstoff sei — namentlich in den landwirthschaftlichen Culturgewächsen — fast ausschliesslich an Eiweisskörper gebunden. Man hatte keine Ahnung davon, dass in allen grünen Pflanzen neben den Albuminaten noch andere stickstoffhaltige organische Stoffe, oft sogar in sehr beträchtlichen Mengen vorkommen, die ihrer chemischen Natur nach theils zur Gruppe der Säure-Amide, theils zur Gruppe der Amidosäuren gehören.

Erst die in den letzteren Jahren durchgeführten zahlreichen Untersuchungen, an denen sich vorzugsweise E. Schulze und seine Mitarbeiter A. Urich, M. Märcker, J. Barbieri, dann O. Kellner, Sachsse, Emmerling, Borodin u. a. betheiligten, haben näheren Aufschluss über das Vorkommen und über die Vertheilung der Amidverbindungen im Pflanzenreiche gegeben und führten zu interessanten und wichtigen Resultaten. Wir wissen jetzt, dass Amidverbindungen in grösserer oder geringerer Menge in allen grünen Pflanzen vorkommen, und dass der Nährwerth der Rüben, Kartoffeln, des Grases, des Klees, der Lupinen und anderer grüner Futterstoffe nicht, wie man bisher glaubte, im Verhältniss zu ihrem Stickstoffgehalt stehen, sondern geringer ist, weil in ihnen nicht sämmtlicher Stickstoff in Form von Eiweisskörpern vorkommt, sondern ein oft sehr beträchtlicher Theil desselben an krystallinische Amidsubstanzen

gebunden ist, die einen geringeren Nährwerth haben, als die Eiweissstoffe. [1])

In allen Pflanzen und Pflanzentheilen, welche neben Eiweissstoffen Amidverbindungen enthalten, finden sich mehrere Amidkörper neben einander und zwar stets im Zellsafte gelöst. In beträchtlicher Menge treten sie namentlich in allen Keimpflanzen (in Lupinen-, Wicken-, Erbsen-, Bohnen-, Getreidekeimlingen u. s. w.) auf, dann in den Runkel- und Futterrüben, in den Kartoffeln, in Topinamburknollen und anderen Wurzelgewächsen, in der Luzerne, im Rothklee, Wiesengras, im Heu, endlich in den Blättern der meisten Laub- und Nadelhölzer (der Birke, Platane, Rosskastanie, des Apfelbaumes, der Föhre, Weymuthskiefer etc.). Noch bedeutender als in den Blättern ist der Amidgehalt in den Laub- und Blüthenknospen, in den Sprossen, Blüthen und Früchten im jugendlichen Zustande. Ueberhaupt sind alle jene Pflanzengewebe, in welchen Zellen im Entstehen begriffen sind, also alle jüngeren, durch lebhaftes Wachsthum sich auszeichnenden Pflanzentheile, bedeutend reicher an Amidverbindungen, als ältere, entwickelte Organe. Junge Blätter enthalten mehr als alte, junge saftige, unreife Rüben mehr als reife; in den Früchten und Samen finden sich in ihren ersten Entwicklungsstadien ziemlich viel Amidkörper, während der Reife nimmt aber der Amidgehalt bedeutend ab. Ebenso ist junges Weide- und Wiesengras viel reicher daran als zur Zeit der Blüthe; Wiesenheu enthält weniger als junges Gras. Geringer sind die Schwankungen des Amidgehaltes in den verschiedenen Wachsthumsperioden der Kleearten und anderer Leguminosen. Stets finden sich aber auch hier in den unreifen Pflanzen, also im jugendlichen Zustande beträchtlich mehr Amidkörper, als im Stadium der Reife. Je mehr sich die Pflanzen oder ihre einzelnen Theile der Reife nähern, desto mehr nimmt die Menge der nicht-eiweissartigen Amidverbindungen ab. Nach der Blüthezeit vermindern sich dieselben so stark, dass reifes Stroh und reife Samen in der Regel gänzlich frei davon sind. Die reifen Körner der Cerealien (Gersten-, Haferkörner etc.) enthalten höchstens Spuren von Amidkörpern, dagegen viel Eiweissstoffe.

Die Stengel sind zu allen Zeiten relativ arm an Amidverbindungen, insbesondere der untere holzige, blattarme Theil; ebenso ist der Amid-

---

[1]) Weiske und Schrodt schliessen aus Fütterungsversuchen, die sie an Kaninchen und Schafen angestellt haben, dass Amide (speciell Asparagin) als Nahrungsmittel dieselbe Bedeutung haben, wie Leim, der die Eiweissubstanzen des Körpers vor Oxydation schützt, folglich den Eiweissumsatz vermindert und eiweissparend wirkt (Zeitschrift für Biologie, 10. Bd., S. 261).

gehalt der Wurzeln nur ein mässiger, doch sind die jüngeren Seitenwurzeln erheblich reicher daran als die Pfahlwurzeln.

Der theilweise sehr bedeutende Gehalt der Futterstoffe und anderer Pflanzen an nicht-eiweissartigen Stoffen ergibt sich aus nachstehender Zusammenstellung, aus welcher zugleich zu ersehen ist, wieviel Procente Stickstoff von der gesammten vorhandenen Stickstoffmenge in verschiedenen Stadien ihres Wachsthums an nicht-eiweissartige Substanzen gebunden sind, und in welchem Verhältniss die Eiweissstoffe zu den nicht-eiweissartigen Verbindungen stehen. [1])

(Siehe Tabelle S. 664—665.)

Am reichsten an nicht-eiweissartigen Stoffen sind die Keimpflanzen und die Rüben; denn Futterrüben und Runkelrüben enthalten mehr Stickstoff in Form von nicht-eiweissartigen Körpern als in Form von Eiweissstoffen; reichlich die Hälfte vom Gesammtstickstoff fällt auf diese Verbindungen. Auch in den Kartoffeln kommt durchschnittlich fast die Hälfte, in den Malzkeimen etwa ein Viertel des Gesammtstickstoffes auf Amidverbindungen. In gleicher Weise findet man in den übrigen grünen Pflanzen nicht selten den vierten oder dritten Theil des vorhandenen Stickstoffs an nicht-eiweissartige Stoffe gebunden. Die Leguminosen sind im Allgemeinen reicher daran als die Gramineen, in beiden nimmt jedoch der Amidgehalt ab, je mehr sie sich der Reife nähern. In den reifen Samen und im Stroh ist fast aller Stickstoff an Eiweisskörper gebunden. Meistentheils bestehen die nicht-eiweissartigen Stoffe aus Amidverbindungen, in den Keimlingen finden sich neben ihnen aber auch peptonartige Körper. [2])

Entstehung der Amidkörper in den Pflanzen.

Es ist kein Zweifel, dass die im Pflanzenorganismus vorkommenden Amidverbindungen (mit Ausnahme jener, die vielleicht in den Blättern als Zwischenprodukte bei der Neubildung von Eiweissstoffen aus Nitraten etc. gebildet werden) ihre Entstehung der Zersetzung (chemischen Umwandlung) von Eiweissstoffen verdanken und nichts anderes als krystallinische Zersetzungsprodukte oder Abkömmlinge der Eiweissstoffe sind.

---

[1]) Landw. Jahrbücher, 8. Bd. (1879), Supplement, S. 245.

[2]) Da man früher stets aus dem gesammten, durch die Elementar-Analyse gefundenen Stickstoff den Eiweissgehalt der Pflanzen berechnete, so sind die meisten bisherigen Zahlen, welche den Procentgehalt der Eiweisstoffe in den vegetabilischen Futtermitteln ausdrücken, zu hoch und bedürfen einer Berichtigung, indem die Amidverbindungen in Abzug gebracht werden müssen. Diese Umrechnung kann aber erst stattfinden, wenn man einmal den durchschnittlichen Amidgehalt aller Futtermittel kennt.

Pflanzen	Gesammtstickstoff %	Vom Gesammtstickstoff kommen in der Trockensubstanz auf Eiweissstoffe %	Vom Gesammtstickstoff kommen in der Trockensubstanz auf nicht-eiweissartige Verbindungen %
Luzerne, in jungen Schösslingen, 12 cm hoch	5.76	64.5	35.5
Luzerne vor der Blüthe	2.47	70.9	29.1
„ in der Blüthe	3.00	75.8	24.2
Rothklee, 4 cm hoch	5.20	62.3	37.7
„ 7 cm hoch	3.97	75.5	24.5
Esparsette, 4 cm hoch	3.03	73.3	26.7
„ 8 cm hoch	3.25	73.6	26.4
Futterroggen, 8 cm hoch	4.43	61.5	38.5
„ 35 cm hoch	3.57	74.8	25.2
Italienisches Raygras vom 1. April	3.92	70.9	29.1
„ „ vom 15. Mai	1.86	83.9	16.1
Französ. Raygras (Avena elatior) 17 cm hoch	4.66	68.7	31.3
Französ. Raygras (Avena elatior) 55 cm hoch	2.42	73.7	26.3
Löwenzahn (Taraxacum offic.) vom 4. April	3.69	77.8	22.2
Löwenzahn (Taraxacum offic.) vom 24. Mai	1.66	82.3	17.6
Wiesenpflanzen:			
1874 1. Schnitt vom 24. April	4.01	78.2	21.8
2. „ „ 13. Mai	2.61	81.0	19.0
3. „ „ 10. Juni	2.14	86.3	13.7
1877 1. Schnitt vom 14. Mai	2.82	65.2	34.8
2. „ „ 9. Juni	1.78	84.0	16.0
3. „ „ 29. „	1.35	92.5	7.5
Wiesenheu, 1877, gut geerntet	1.74	87.4	12.6
„ 1878, beregnet	1.45	83.9	16.1

Pflanzen	Gesammt-stickstoff %	Vom Gesammtstickstoff in der Trockensubstanz: auf Eiweissstoffe %	Vom Gesammtstickstoff in der Trockensubstanz: auf nicht-eiweissartige Verbind. %	Bemerkungen.
In 4 Sorten Futterrüben, durchschnittlich	0.19	28.0	64.7 [1]	27.7 % N der nicht-eiweissart. Stoffe kommen auf Rechnung salpetersaurer Salze.
In 5 Kartoffelsorten, durchschnittlich	0.34	56.1	43.9 [2]	In minimo sind in den Kartoffeln vom Gesammtstickstoff 26.8 %, in maximo 47 % an nicht-eiweissart. Stoffe gebunden.
In 9 Kartoffelsorten, durchschnittlich	1.90	53.4	46.6 [3]	
Lupinensamen, von der Schale befreit	8.63	94.6	5.4 [4]	Die Hälfte (2.7 %) der nicht-eiweissartigen Stoffe besteht aus peptonähnlichen Substanzen.
Lupinenkeimlinge, 11—12tägige, im Finstern gezogen	10.64	32.0	68.0	Von letzteren kommen 15 % auf peptonart. Körper.
Sojabohnen	6.73	94.0	4.1	Die Hälfte (1.9 %) der letzteren bestehen aus peptonähnlichen Verbindungen.
Junges Gras	2.22	69.8	30.2	9.4 % peptonartige Stoffe.
Birkenblätter	4.32	71.9	28.1	3.4 % peptonartige Stoffe.

[1]) E. Schulze und A. Urich.
[2]) E. Schulze und M. Märcker.
[3]) O. Kellner.
[4]) E. Schulze und J. Barbieri, landw. Versuchs-Stat., 26. Bd., S. 241.

Bei der Keimung der Samen, sowie überall da, wo neue Zellen sich auf Kosten angehäufter Reservestoffe bilden, wie bei der Entfaltung der Knospen, bei der Bildung neuer Blätter, Blüthen und Früchte, bei der Erzeugung von Wurzelausschlägen, kurz immer, wo jugendliche Zellen im Entstehen begriffen sind, wird ein grosser Theil der vorhandenen Eiweissstoffe zersetzt und in Amidverbindungen gespalten, welche in den Pflanzen neben einander, aber in wechselnden und sehr ungleichen Mengen auftreten.[1]) Vermuthlich erfolgt die Bildung dieser krystallinischen Eiweisszersetzungsprodukte im Protoplasma der lebensthätigen Zellen durch die Athmung der Pflanzen (Oxydation). Einen sicheren Beweis für die Erzeugung der Amidkörper während der Keimung der Samen liefert die Thatsache, dass diese Verbindungen in den ungekeimten Samen nicht vorhanden sind, während sie in den jungen Keimlingen in sehr beträchtlicher Menge vorkommen.[2])

Bis jetzt hat man in den Keimpflanzen und anderen grünen Gewächsen folgende krystallinische Eiweiss-Zersetzungsprodukte oder Amidverbindungen nachgewiesen: Asparagin und Glutamin, die zur Gruppe der Säure-Amide gehören, dann Leucin und Tyrosin, welche in ihrem Verhalten den Amidosäuren entsprechen.[3])

Im Wesentlichen kommen demnach im Pflanzenorganismus dieselben Eiweiss-Zersetzungsprodukte vor, welche beim Kochen der Eiweissstoffe mit verdünnten Säuren oder Alkalien, oder durch Einwirkung von Barytwasser u. s. w. gebildet werden, nur mit dem Unterschiede, dass bei der künstlichen Zersetzung der Eiweisskörper Asparaginsäure und Glutaminsäure im freien Zustande gebildet werden, während sie in den Pflanzen an die Amidgruppe NH_2 gebunden sind und als Asparagin und Glutamin auftreten; auch finden sich in den Pflanzen die Eiweiss-Zersetzungsprodukte in ganz anderen Mengenverhältnissen, als man sie bei der künstlichen Zersetzung der Eiweissstoffe erhält. Während z. B. Asparagin in vielen Keimlingen vorwiegt und Leucin meist nur in geringer Menge vorkommt, bildet sich bei der Zersetzung der Eiweiss-

---

[1]) Auch im thierischen Organismus werden beim Stoffwechsel durch Spaltung der Eiweissstoffe Amidkörper (Asparagin, Leucin, Tyrosin, Harnstoff) und amidartige Verbindungen (Kreatin, Kreatinin, Xanthin, Sarkin) gebildet.

[2]) Neben den löslichen krystallinischen Zersetzungsprodukten werden bei der Keimung der Samen durch Einwirkung pepsinähnlicher Fermente aus Eiweissstoffen in geringer Menge auch nicht krystallinische amorphe Körper: lösliche Peptone oder peptonähnliche Substanzen gebildet, die beim Behandeln der Keimpflanzen mit Wasser in den wässerigen Auszug mit übergehen (S. 641).

[3]) In den Platanenknospen und jungen Platanenblättern hat E. Schulze eine dem Kreatin ähnliche krystallinische stickstoffreiche Substanz gefunden.

körper durch Säuren oder Alkalien sehr wenig Asparagin, dagegen viel Leucin.

Physiologische Bedeutung der Amidkörper in den Pflanzen. Die durch zahlreiche Untersuchungen erwiesene Thatsache, dass in Keimpflanzen, in Knospen, jungen Blättern, Blüthen etc. die vorhandenen Amidkörper bei der weiteren Entwickelung derselben sich verringern und im Zustande der Reife ganz verschwinden, während der Eiweissgehalt zunimmt; ferner der Umstand, dass reifes Getreide im Stroh und in den Körnern keine Amide, sondern nur Eiweissstoffe enthält, die junge Getreidesaat dagegen sehr reich an Amidverbindungen ist; endlich die Thatsache, dass Heu amidärmer ist als junges Wiesengras, dass ferner bei der Luzerne, beim Klee etc., der Amidgehalt mit fortschreitendem Alter abnimmt und derselbe sich auch in Kartoffeln, Runkelrüben etc. bedeutend verringert, sobald dieselben nach dem Einsetzen in den Boden treiben — deuten darauf hin, dass die krystallinischen Eiweiss-Zersetzungsprodukte bei der fortschreitenden Entwickelung und Ausbildung der Pflanzen und Pflanzentheile wieder zur Eiweissbildung verwendet werden. Allem Anschein nach findet in den wachsenden Theilen abwechselnd Neubildung und Zersetzung von Eiweissstoffen statt, weil die löslichen und krystallinischen Eiweiss-Zersetzungsprodukte viel leichter durch die Zellwände hindurchgehen (diosmiren), als die amorphen Eiweisskörper. Je näher die Reifezeit heranrückt, desto mehr Eiweissstoffe werden innerhalb der Pflanzen auf Kosten der Amidverbindungen gebildet, desto mehr nimmt die Menge der letzteren ab.

Die Amide scheinen somit eine grosse Rolle bei der Wanderung der Eiweisskörper in den Pflanzen zu spielen. Sehr wahrscheinlich findet der Transport der letzteren nur durch wiederholte Spaltung und Rückbildung in Eiweissstoffe statt. Auch bei der Wanderung der in den Blättern aus salpetersauren Salzen und Kohlenhydraten durch Synthese neu gebildeten Eiweissstoffe nach den Orten, wo Neubildung von Zellen stattfindet, scheint ein Theil derselben in Amide zersetzt zu werden, aus welchen sich dann in den jugendlichen Zellen wieder Eiweiss regenerirt. Wahrscheinlich sind die Amide auch bei der Bildung des Protoplasmas junger Zellen betheiligt.

Wie die Rückbildung der Eiweissstoffe aus ihren krystallinischen Zersetzungsprodukten stattfindet, ist noch nicht bekannt. Allem Anscheine nach sind zur Ueberführung der Amidkörper in Eiweiss auch stickstofffreie Substanzen (Kohlenhydrate) nothwendig. Am geeignetsten dazu scheint Glycose zu sein, die sich innerhalb der Pflanzen leicht aus Stärkemehl durch Metamorphose bildet. Nur

wo Kohlenhydrate (Glycose) in genügender Menge zugegen sind, werden die krystallinischen Zersetzungsprodukte rasch in Eiweiss umgewandelt; bei Mangel an geeigneten stickstofffreien Substanzen (Glycose) bleiben die Amide längere Zeit unverändert und häufen sich in grösserer Menge an. Lässt man Samen im Dunkeln keimen, so sammeln sich in den Keimlingen mehr Eiweiss-Zersetzungsprodukte an, als am Lichte, weil im ersteren Falle durch Athmung (Oxydation) fortwährend Kohlenhydrate zerstört und durch Assimilation nicht neu gebildet werden. Am Lichte dagegen beginnt nach der Keimungsperiode in den grünen Blättern die Erzeugung von Stärkemehl, das in Glycose übergeht und zur Wiederbildung von Eiweissstoffen dient, sobald nach längerer Dauer der Assimilation grössere Mengen von Glycose gebildet worden sind. Von dieser Zeit an findet eine allmähliche Abnahme der Amide statt. Zum Aufbau des Eiweissmoleculs braucht die Pflanze wahrscheinlich nicht sämmtliche krystallinische Zersetzungsprodukte, sondern nur irgend eins derselben. Das Auftreten einer Amidverbindung in grösserer Menge, wie des Asparagins in den Lupinenkeimlingen, würde dann nur bedeuten, dass dieses Produkt für die Eiweissbildung weniger geeignet ist als die anderen.

Ob auch bei der wirklichen Neubildung der Eiweissstoffe aus Nitraten oder Ammoniak in den Blättern als Zwischenprodukte Amide gebildet werden, die sich erst in Eiweisskörper verwandeln, ist noch nicht nachgewiesen, aber sehr leicht möglich.

Quantitative Bestimmung der Amidkörper in den Pflanzen.

Alle bis jetzt in den Pflanzen aufgefundenen Amide sind in Wasser leicht löslich, kommen deshalb in den Pflanzensäften gelöst vor und können aus getrockneten vegetabilischen Stoffen (aus Keimlingen, Blättern, zerriebenen Wurzeln, Knollen u. dergl.) durch Behandeln mit kaltem Wasser ausgelaugt werden. Aus ihren Lösungen werden sie durch Phosphorwolframsäure nicht gefällt; dadurch unterscheiden sie sich von allen anderen stickstoffhaltigen Pflanzenbestandtheilen: von den Alkaloiden, Eiweissstoffen, Peptonen und Ammoniaksalzen, die durch genanntes Reagens aus Flüssigkeiten niedergeschlagen werden. Eine andere wichtige Eigenschaft der gelösten krystallinischen Eiweissprodukte oder Amide ist, dass sie zu den leicht diosmirenden Stoffen gehören und sehr rasch durch Pergamentpapier diffundiren.

a. E. Schulze'sches Verfahren zur Bestimmung der Amidkörper.

Schon früher (S. 888) haben wir eine Methode kennen gelernt, um in Pflanzen die Menge der Eiweisskörper und der nicht-eiweissartigen Stoffe zu bestimmen.

Da in Futtermitteln und anderen Pflanzensubstanzen Amide aber nicht nur neben Eiweissstoffen, sondern bisweilen auch neben Peptonen oder peptonähnlichen Körpern vorkommen, wie in den Keimlingen, so muss eine Trennung dieser Pflanzenbestandtheile vorgenommen werden. Zu diesem Zweck wird im wässerigen Pflanzenauszug das Eiweiss durch Erhitzen auf 80—90 °, oder besser durch Kupfersulfatlösung niedergeschlagen (S. 990), die Flüssigkeit filtrirt und bis zur

Syrupsdicke eingedampft. Giebt dieselbe mit Ferrocyankalium und Essigsäure keine Eiweissreaktion mehr[1]), so versetzt man sie mit Phosphorwolframsäure, um die Peptone und peptonähnlichen Substanzen niederzuschlagen. Im Filtrat finden sich dann die Amidverbindungen.

Auf diese Weise kann man in Pflanzensäften Eiweissstoffe, Peptone oder peptonähnliche Substanzen und Amidverbindungen von einander trennen und quantitativ bestimmen; denn kennt man den Gesammtstickstoff der Pflanzenstoffe und bestimmt den Stickstoffgehalt im Eiweissniederschlag und in den durch Phosphorwolframsäure gefällten nichteiweissartigen Substanzen, so lässt sich leicht berechnen, wie viel vom Gesammtstickstoffe auf die Eiweissstoffe, auf Peptone oder peptonähnliche Stoffe und auf Amide kommt.

Eine Trennung der Amidverbindungen von gleichzeitig vorhandenen Eiweissstoffen kann auch durch Dialyse des Pflanzensaftes oder des wässerigen Pflanzenextrakts geschehen; denn die amorphen Eiweissstoffe diffundiren durch Pergamentpapier nicht, die krystallisirbaren Amidsubstanzen dagegen besitzen die Fähigkeit, leicht durch Membranen hindurch zu gehen. Schon nach 3tägiger Dauer der Dialyse finden sich deshalb die Amidverbindungen (und etwa vorhandene Nitrate und Ammoniaksalze) in der durch das Pergamentpapier gegangenen Flüssigkeit, die Eiweissstoffe im nicht diffundirten Rückstande. Eine Stickstoffbestimmung dieses Rückstandes ergibt den Gehalt an Eiweissstoffen mit für die Praxis genügender Genauigkeit.

b. Sachsse-Kormann'sche Methode zur Bestimmung der Amidverbindungen in den Pflanzen. Dieses Verfahren gründet sich auf die schon besprochene Eigenschaft der Amidverbindungen, durch Einwirkung von salpetriger Säure unter Abscheidung des gesammten Stickstoffs zersetzt zu werden.

Es besteht darin, dass man die amidhaltigen Pflanzenextrakte in einem geeigneten Apparate unter Luftabschluss mit Kalium- oder Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure zusammenbringt. Durch die freigewordene salpetrige Säure (HNO_2) werden die Amide zersetzt und der Stickstoff derselben in Gasform abgeschieden, gemengt mit dem beim Zerfall der überschüssigen HNO_2 entstandenen Stickstoffoxydgas (NO). Man sammelt das Gemenge über Eisenvitriollösung auf, welche das Stickstoffoxyd vollkommen absorbirt, das Stickstoffgas aber unverändert durchlässt. Letzteres wird volumetrisch gemessen und aus der Menge desselben die Quantität der vorhandenen Amide berechnet[2]), wobei aber zu berücksichtigen ist, dass alle jene Amide, die im Molecul nur 1 Atom Stickstoff enthalten, doppelt so viel Stickstoff liefern, als sie selbst enthalten, indem nicht nur der Stickstoff des Amids, sondern auch der der salpetrigen Säure in Freiheit gesetzt wird (S. 660). Es muss deshalb die im Ganzen erhaltene Stickstoff-

[1]) Diese Reaktion ist besser als die mit dem Millon'schen Reagens, weil dieses auf Peptone ebenso einwirkt als auf Eiweissstoffe.

[2]) Näheres über die Ausführung dieses Verfahrens findet sich in den „Landw. Versuchsstationen", 7. Bd. (1874), S. 88, 321; verbessert in Sachsse „die Farbstoffe und Kohlenhydrate etc." S. 259; dann in den landw. Vers. Stat. 20. Bd., S. 117: 24. Bd., S. 121 und S. 365; 26. Bd., S. 257.

menge durch 2 dividirt werden, um den in Amidform vorhandenen Stickstoff zu finden.

Bei der Zersetzung solcher Amidosubstanzen, welche 2 Atome Stickstoff im Molecul enthalten, wie beim Asparagin, wird nur soviel Stickstoff geliefert, als sie selbst enthalten; es kommt mithin in solchen Fällen der ganze entwickelte Stickstoff auf Rechnung der Amidsubstanz (S. 660).[1])

Die in den Pflanzen bis jetzt aufgefundenen Amidkörper.

I. Aus der Gruppe der Säure-Amide.

1. Asparagin (Spargelstoff), das Amid der Asparaginsäure von der Formel $C_4H_8N_2O_3$ oder $C_2H_3(NH_2)<^{CO.NH_2}_{CO.OH}$. Da die Asparaginsäure als Amidobernsteinsäure betrachtet werden muss, so ist das Asparagin als Amidobernsteinsäureamid anzusehen. Dieses Eiweiss-Zersetzungsprodukt findet sich unter allen Amiden am häufigsten und in reichlichster Menge; zugleich ist es die erste Amidverbindung gewesen, welche in den Pflanzen nachgewiesen worden ist. Vauquelin und Robiquet haben diesen stickstoffhaltigen, nicht eiweissartigen Körper im Jahre 1805 im Gartenspargel (Asparagus officinalis) entdeckt, daher der Name Asparagin.

Seitdem wurde es vielfach in Wurzeln und Wurzelknollen nachgewiesen. Neuere Untersuchungen haben ergeben, dass diese Verbindung im Pflanzenreiche eine sehr grosse Verbreitung hat und namentlich in jungen Keimpflanzen in grosser Menge auftritt. Stets findet man sie wie alle Amidkörper im Zellsafte gelöst.

Ausser in den Spargeln hat man Asparagin neben anderen Amidverbindungen nachgewiesen: In der Süssholzwurzel, Eibischwurzel, Schwarzwurzel (Scorzonera hispanica), Akazienwurzel, im Kraut und in der Wurzel des Maiblümchens, in Kartoffeln, in den Knollen der Dahlien, im Safte der Runkelrüben, in Hopfensprossen, essbaren Kastanien, in Blattknospen, in jungen Blättern und Blattstielen vieler Holzgewächse.

Borodin untersuchte die Knospen unserer einheimischen Holzarten in ihren verschiedenen Entwickelungsstadien auf mikrochemischen Wege und kam zu dem Resultate, dass das Asparagin sich in denselben erst dann

---

[1]) Die nach der Sachsse'schen Methode erhaltenen Resultate können beeinträchtigt werden, wenn in den Pflanzenauszügen amidähnliche Körper vorkommen, welche von salpetriger Säure entweder gar nicht angegriffen werden, oder durch Einwirkung der genannten Säure nur einen Theil ihres Stickstoffs entwickeln. Aus der in den jungen Platanenblättern enthaltenen krystallinischen Substanz, welche mit Kreatin gewisse Aehnlichkeit hat, wird z. B. beim Behandeln mit salpetriger Säure nur ein kleiner Bruchtheil vom Stickstoff derselben in Freiheit gesetzt. Andere derartige Fälle sind bis jetzt nicht bekannt.

anhäuft, wenn der vorhandene Vorrath an Kohlenhydraten zum grössten Theil schon verzehrt ist; so lange diese in grösserer Menge vorhanden sind, wird das Asparagin alsbald nach seiner Entstehung wieder zu Eiweiss regenerirt. In den ruhenden Knospen fehlt Asparagin; es entsteht erst durch Zersetzung von Eiweiss während der Entwickelung derselben.

In solchen Blättern, die unter normalen Verhältnissen kein oder nur wenig Asparagin enthalten (Larix europ. und wahrscheinlich alle Coniferen, Betula alba, Alnus glut., Sorb. aucup., Frax. excelsior, Acer platanoides u. a.) kann künstlich Asparaginbildung hervorgerufen werden, wenn man an einem vom Baume getrennten und in Wasser gestellten Zweige die Knospen-Entwickelung im Dunkeln vollziehen lässt. Das Asparagin bildet sich auch in diesem Falle durch Zersetzung von Eiweissstoffen und häuft sich in grösserer Menge an, weil aus dem Stamme keine Kohlenhydrate zuwandern können, durch deren Mitwirkung unter normalen Verhältnissen die gebildeten Eiweiss-Zersetzungsprodukte wieder rasch zu Eiweiss regenerirt werden. In Birkenblättern sammelt sich viel Asparagin an, wenn man die Zufuhr von stickstofffreien Reservestoffen (Kohlenhydraten) dadurch hemmt, dass man sie an abgeschnittenen und in Wasser cultivirten Zweigen entwickeln lässt.[1]) Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass bei der Entwickelung der Knospen die Spaltung der Eiweissstoffe in diesen selbst stattfindet, und dass die Amide nicht aus dem Stamme in die Knospen wandern.

Dieselben Vorgänge finden beim Keimen der Samen statt. Auch hier werden Amide durch Spaltung einer gewissen Menge von Eiweissstoffen gebildet und in den Keimlingen namentlich dann in grosser Menge angehäuft, wenn dieselben sich im Dunkeln entwickeln. Reich an Asparagin sind deshalb die Keime des Getreides, die Malzkeime, besonders aber die Keimpflanzen der Erbsen, Linsen, Bohnen, Wicken und gelben Lupinen, während in den Samen der Leguminosen keine Spur davon enthalten ist.

Aus 1 l Saft von Erbsenkeimpflanzen kann man 8—9 g, aus derselben Menge Saft von Bohnenkeimpflanzen 14 g, von Wickenpflanzen 9 g reines Asparagin erhalten. In welchen grossen Quantitäten es in den Lupinenkeimlingen auftritt, geht daraus hervor, dass E. Schulze in der Trockensubstanz derselben

nach	4	Tagen	3.3 %
„	7	„	11.2 %
„	12	„	22.3 %
„	15	„	25.0 %

[1]) Botan. Ztg. 1878, S. 802.

Aparagin fand. Mit der fortschreitenden Keimung hat sich demnach der Asparagingehalt sehr bedeutend vermehrt.

In späteren Wachsthums-Perioden nimmt die Menge wieder ab und das Asparagin verschwindet mit der Entwickelung der Blüthen so vollständig, dass es nach der Blüthe und Fruchtbildung in keinem Theil der Pflanze mehr nachzuweisen ist. Diese Erscheinung erklärt sich dadurch, dass das während der Keimungsperiode in den jungen Pflänzchen in grösserer Menge angehäufte Asparagin später bei fortschreitendem Wachsthum wieder zur Neubildung von Eiweissstoffen verwendet wird und in Folge dessen allmählich verschwindet.

Da es kein specifisches Reagens für Asparagin gibt, so ist es von Bedeutung, dass dasselbe in mikroskopischen Schnitten leicht an seiner Krystallisirbarkeit erkannt werden kann.

Mikrochemische Erkennung des Asparagins.

Nach Pfeffer verfährt man dabei in folgender Weise: Findet sich Asparagin in der Pflanze in grösserer Menge, wie dies z. B. bei den Lupinen vor der Blüthe der Fall ist, so kann man es unmittelbar in den Zellen in Krystallen niederschlagen, indem man Schnitte von mässiger Dicke in absoluten Alkohol wirft, welcher sich in einem Uhrschälchen befindet, und durch Herumschwenken das Eindringen des Alkohols befördert. Dass dieses schnell geschieht, ist wichtig, weil sonst viel Asparagin aus den Zellen diosmirt, welches sich theilweise wohl auf der Schnittfläche ausscheidet, zum Theil aber auch ganz austritt und sich in Kryställchen an den Wänden des Uhrschälchens absetzt. Sind die Gewebe zu arm an Asparagin, so gelingt dessen Nachweis in der angegebenen Weise nicht mehr, wohl aber, wenn man mässig dicke Schnitte auf den Objektträger legt und nun zu diesen Alkohol treten lässt, mit der Vorsicht, dass derselbe nicht zu schnell in die Zellen eindringt, damit das Asparagin aus diesen heraus diosmiren kann. Dasselbe schiesst dann in der Nähe des Schnitts oder auch auf demselben in leicht kenntlichen Krystallen an, welche bei nicht zu geringer Menge erhebliche Grösse erreichen können.

Quantitative Bestimmung des Asparagins in Pflanzen.

Um den Asparagingehalt in vegetabilischen Stoffen zu ermitteln, gibt es verschiedene Methoden:

a. Abscheidung des Asparagins aus Pflanzensäften durch Krystallisation. Aus wässerigen Pflanzenauszügen lässt sich Asparagin in Krystallen viel leichter abscheiden, als alle anderen neben ihm vorkommenden Amidkörper. Man kann dieses Verhalten sogar zur quantitativen Bestimmung des Asparagins

in Pflanzenstoffen benutzen und verfährt dabei nach E. Schulze in folgender Weise:[1])

Eine abgewogene Menge der fein gepulverten Trockensubstanz wird vollständig mit warmem Wasser extrahirt, der Saft zur Entfernung des Eiweisses gekocht, dann filtrirt, das Filtrat neutralisirt, im Wasserbade bei gelinder Wärme bis zur dünnen Syrupsconsistenz verdunstet und dann an einem kühlen Orte 1—2 Tage stehen gelassen. Das Asparagin scheidet sich grösstentheils in kleinen Krystallen ab, die auf einem kleinen Leinenfilterchen gesammelt, zuerst mit kaltem Wasser, dann mit verdünntem Weingeist gewaschen, getrocknet und gewogen werden. Da in der Mutterlauge noch etwas Asparagin zurückbleibt, wird sie behufs Gewinnung desselben auf ein geringes Volumen eingedampft und sodann Alkohol darüber geschüttet. Die nach mehrtägigem Stehen als Bodensatz ausgeschiedenen Krystalle werden aus wenig Wasser umkrystallisirt, bei 100 ° getrocknet und gewogen und mit den zuerst gewonnenen vereinigt.

Das in solcher Weise aus Keimpflanzen etc. abgeschiedene Asparagin ist fast völlig rein; es empfiehlt sich noch, die Asche der Krystalle zu bestimmen und in Abzug zu bringen, um die erhaltenen Zahlen genauer zu machen.

Man kann zwar auf diese Weise das Asparagin nicht vollständig gewinnen, doch liefert diese Methode annähernd richtige und befriedigende Resultate. Genauer ist

b. die Sachsse'sche Methode, welche darin besteht, dass man die asparaginhaltigen Pflanzenauszüge $1^1/_2$ bis 2 Stunden lang mit verdünnter Salzsäure (7—8 ccm concentrirte HCl auf 100 ccm Wasser) oder mit verdünnter Schwefelsäure (2 bis 2.5 ccm conc. H_2SO_4 auf 100 ccm Flüssigkeit) kocht, die dabei gebildete Ammoniakmenge (am besten mit Hilfe des Azotometers) bestimmt und aus letzterer den Asparagingehalt berechnet[2]).

Endlich lässt sich die Asparaginbestimmung nach der

c. Sachsse-Kormann'schen Methode mittelst salpetriger Säure (S. 669) vornehmen.

Darstellung des Asparagins. Sehr leicht kann man Asparagin aus Leguminosen-Keimen abscheiden. Lässt man Wicken, Erbsen oder Bohnen im Dunkeln, z. B. im Keller auf Sand oder Erde keimen, schneidet die Pflanzen ab, sobald sie 0.6 bis 0.7 m Höhe erreicht haben und presst sie aus, so erhält man $^3/_4$ des Gewichtes an Saft. Wird dieser dann zur Abscheidung des Eiweisses aufgekocht und nach dem Filtriren zum dünnen Syrup abgedampft, so scheidet sich beim Stehen der Flüssigkeit das Asparagin krystallisirt aus. Durch Umkrystallisiren aus Wasser und Behandeln mit Thierkohle kann es leicht gereinigt werden.

Eigenschaften. Es krystallisirt mit 1 Mol. H_2O, bildet farblose, geruchlose, durchsichtige, glänzende, vierseitige rhombische Prismen,

[1]) Landw. Versuchs-Stationen, 26. Bd., S. 248.

[2]) Landw. Versuchs-Stat., 16. Bd., S. 61, und 26. Bd., S. 249. Ein kleiner Fehler könnte nach dieser Methode dann entstehen, wenn das gebildete Ammoniak nicht ausschliesslich von Asparagin abstammen sollte.

die zwischen den Zähnen knirschen, einen faden, widerlichen Geschmack besitzen, bei 100° Krystallwasser verlieren, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind, und in absolutem Alkohol und in Aether sich nicht auflösen. Asparagin löst sich bei gewöhnlicher Temperatur auch leicht in Mineralsäuren und in wässerigen Alkalien, dann in Ammoniak ohne Zersetzung auf. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer. Nach Art der Amide verbindet sich Asparagin sowohl mit Basen als mit Säuren zu Salzen.

Beim Kochen mit Wasser, schneller durch längeres Kochen mit einer verdünnten Mineralsäure (Salzsäure) oder mit Alkalien wird Asparagin unter Aufnahme von Wasser in Asparaginsäure und Ammoniak zerlegt:

$$C_2H_3(NH_2)<\begin{matrix}CO.NH_2\\CO.OH\end{matrix} + H_2O = C_2H_3(NH_2)<\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix} + NH_3.$$

Asparagin — Asparaginsäure — Ammoniak.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure (beim Auflösen in rauchender Salpetersäure) zerfällt es in Aepfelsäure unter Entwicklung von Stickstoffgas:

$$C_4H_8N_2O_3 + 2NO_2H = C_4H_6O_5 + 4N + 2H_2O$$

Asparagin — salpetrige Säure — Aepfelsäure — Stickstoff — Wasser

Wird wässerige Asparaginlösung mit Bierhefe oder mit Eiweissstoffen (Caseïn) versetzt, so geht sie bald in Gährung über, wobei sich Bernsteinsäure und Ammoniak bildet.

2. Das dem Asparagin homologe Glutamin,

$$C_5H_{10}N_2O_3 \text{ oder } C_3H_5(NH_2)<\begin{matrix}CO.NH_2\\CO.OH\end{matrix},$$

das Amid der Glutaminsäure, findet sich neben viel Asparagin und Leucin in sehr geringer Menge in den Kürbiskeimlingen, in beträchtlicherer Menge neben wenig Asparagin und Tyrosin in den Wickenkeimlingen (v. Gorup-Besanez), konnte aber bis jetzt nicht isolirt werden.

Es ist wie Asparagin ein Zersetzungsprodukt von Eiweiss und spielt im Pflanzenkörper dieselbe physiologische Rolle wie dieses. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure verhält es sich ähnlich wie Asparagin und zerfällt in Ammoniak und Glutaminsäure. Ein Pflanzenauszug, welcher beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren Ammoniak, bez. ein Ammoniaksalz liefert, kann daher Asparagin und Glutamin enthalten. Letzteres lässt sich nach der Sachsse'schen Methode in gleicher Weise quantitativ bestimmen, wie das Asparagin (S. 673).

Aus dem Verhalten dieser Amide gegen Salzsäure folgt, dass bei der Zersetzung der Eiweissstoffe durch Kochen mit verdünnter Salzsäure weder

Asparagin noch Glutamin unverändert in die Flüssigkeit übergehen können, sondern dass an Stelle derselben Asparaginsäure und Glutaminsäure sich finden müssen.

II. Nicht-eiweissartige Pflanzenbestandtheile aus der Gruppe der Amidosäuren.

1. Leucin, Amidocapronsäure, $C_6H_{13}NO_2$ oder $C_5H_{10}(NH_2)CO.OH$, wurde neben Asparagin in geringer Menge in den Wickenkeimlingen, neuerdings von E. Schulze und von J. Barbieri neben Asparagin in den Kartoffelknollen nachgewiesen.[1])

Es ist ein Eiweisszersetzungsprodukt, das sich sehr häufig in thierischen Säften, in der Bauchspeicheldrüse, in der Leber, Lunge, Milz, im Gehirn u. s. w. findet, aber auch bei der Fäulniss und beim Kochen der Eiweisskörper mit Mineralsäuren oder Alkalien entsteht.

Synthetisch wurde diese Verbindung aus Monobromcapronsäure und Ammoniak dargestellt.

Es krystallirt in kleinen perlmutterglänzenden Schuppen, ist in Wasser löslich, in Alkohol wenig löslich.

Aus Pflanzensäften ist Leucin schwieriger abzuscheiden, als Asparagin. Zu seiner Isolirung werden die Keimpflanzen unter Zusatz von etwas Wasser tüchtig ausgepresst und der erhaltene Saft sofort aufgekocht, um das gelöste Eiweiss zu entfernen. Das Filtrat wird dann mit einem grossen Ueberschuss Alkohol von 90 % gefällt. Der erhaltene Niederschlag enthält das meiste Asparagin und stickstofffreie Substanzen. Das Filtrat vom Alkoholniederschlag concentrirt, scheidet zuerst noch etwas Asparagin, dann aber Leucin aus.

Ein häufiger Begleiter des Leucin ist

2. Tyrosin, $C_9H_{11}NO_3$, eine Amidosäure, welche neben Asparagin und Leucin spurenweise in Wickenkeimlingen, nach neueren Beobachtungen in etwas grösserer Menge in den Kürbiskeimlingen, dann in Kartoffelknollen vorkommt (J. Barbieri und E. Schulze).

Auch in einzelnen thierischen Geweben, besonders in der Leber und der Bauchspeicheldrüse kommt dieser Körper neben Leucin vor.

Da sich diese Verbindung bei der Fäulniss eiweissartiger Substanzen bildet, so ist sie neben Leucin auch im alten Käse enthalten, welchem Vorkommen sie ihren Namen verdankt (*τυρός*, Käse).

Durch längeres Kochen von Hornspänen, Haaren und anderen thierischen Substanzen mit Salzsäure oder mässig verdünnter Schwefelsäure lässt sich Tyrosin leicht darstellen.

---

[1]) Landw. Versuchs-Stat., 24. Bd., S. 167.

Es krystallisirt aus der heissen wässerigen Lösung in feinen, seideglänzenden, gewöhnlich sternförmig gruppirten Nadeln, ist in kaltem Wasser sehr wenig, leichter in kochendem Wasser löslich, in Alkohol und Aether unlöslich.

Die wässerige Lösung gibt beim Kochen mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen gelblichen Niederschlag, der sich bei weiterem Kochen auf Zusatz von wenig salpetriger Säure (mit Wasser verdünnter rauchender Salpetersäure) dunkelroth färbt. Selbst Spuren von Tyrosin lassen sich auf diese Weise leicht erkennen. Das Tyrosin verbindet sich wie die anderen Amidosäuren mit Basen und Säuren zu Salzen. Beim Erhitzen für sich zersetzt es sich, riecht nach angebranntem Horn und liefert u. a. Phenol.

3. **Glutaminsäure**, $C_5H_9NO_4$ oder $C_2H_5(NH_2)<^{CO.OH}_{CO.OH}$, findet sich neben Asparaginsäure in der Runkelrübenmelasse, woraus sich schliessen lässt, dass im frischen Rübensaft als Amide Asparagin und Glutamin enthalten sind. Glutaminsäure und Asparaginsäure entstehen neben Leucin und Tyrosin aus Eiweisskörpern beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren.

Die Glutaminsäure bildet farblose, rhombische Pyramiden, ist in kaltem Wasser schwer löslich, in Alkohol und Aether fast unlöslich, und verbindet sich mit Basen und Säuren zu Salzen. Die

4. **Asparaginsäure** oder **Amidobernsteinsäure**, $C_4H_7NO_4$ oder

$$C_2H_3(NH_2)<^{COOH}_{COOH},$$

findet sich mit Glutaminsäure in dem mit Kalk behandelten Rübensaft und in den Melassen von Rübenzucker, bildet sich auch, wie oben bemerkt, beim Kochen von Eiweissstoffen mit verdünnten Mineralsäuren.

Man erhält sie am besten aus Asparagin durch Kochen mit Alkalien oder Säuren. Sie bildet kleine dünne tafelförmige, seidenglänzende Krystalle, ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, aber sehr wenig löslich in Alkohol. Mit Basen und Säuren verbindet sie sich zu Salzen, durch Einwirkung von salpetriger Säure wird sie in Aepfelsäure übergeführt:

$$C_2H_3(NH_2)<^{COOH}_{COOH} \text{ gibt } C_2H_3(OH)<^{COOH}_{COOH}$$

Asparaginsäure — Aepfelsäure.

Zu den amidartigen organischen Verbindungen sind noch folgende Körper zu rechnen, die zum grossen Theile im thierischen Körper auftreten, meistentheils Zersetzungsprodukte des Stoffwechsels sind, und theils den Charakter von Amiden, theils den von Amidosäuren besitzen.

Amidoessigsäure (Glycocoll oder Leimzucker), $C_2H_5NO_2$ oder $CH_2(NH_2)COOH$, eine Amidosäure, die sich bei der Zersetzung des thierischen Leims, der Hippursäure und anderer thierischer Substanzen durch Kochen mit Säuren oder Alkalien bildet.

Man stellt sie entweder durch Kochen des Leimes mit Schwefelsäure oder durch Kochen von Hippursäure mit concentrirter Salzsäure dar. Die Hippursäure (ein Bestandtheil des Harnes der Pflanzenfresser) spaltet sich hierbei unter Aufnahme von Wasser in Benzoësäure und Glycocoll (vergl. S. 396).

Letzteres krystallisirt in grossen rhombischen Säulen, schmeckt süsslich (daher Leimzucker), ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, in absolutem Alkohol und Aether unlöslich. Die neutral reagirende wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv roth, mit 1 Tropfen Phenol und darauf mit unterchlorigsaurem Natrium versetzt, intensiv blau. Wie alle übrigen Amidosäuren verbindet sich auch diese mit Basen, Säuren und Salzen zu meistens gut krystallisirenden Verbindungen. Durch Einwirkung von salpetriger Säure geht sie in Glycolsäure über.

In naher Beziehung zu Glycocoll steht das

Betaïn, $C_5H_{11}NO_2$, welches als Trimethylglycocoll aufgefasst werden muss. Diese Verbindung findet sich in den Runkelrüben (Beta vulgaris), in der Rübenmelasse und in den Blättern von Lycium barbarum. Reife Zuckerrüben enthalten nach Scheibler 0.1, unreife bis zu 0.25 % Betaïn.

Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Krystallen, die an der Luft zerfliessen, reagirt neutral, ist in Wasser leicht löslich und hat einen süsslichen Geschmack. Es hat starke basische Eigenschaften und bildet mit Säuren Salze (vergl. Pflanzenbasen).

Kreatin, $C_4H_9N_3O_2 + H_2O$, kommt im Safte der Muskeln (des Fleisches) aller Thiere, in geringer Menge auch im Gehirn und im Blute vor. Es lässt sich aus dem ausgepressten Safte zerhackten Fleisches darstellen und ist ein wesentlicher Bestandtheil des Fleischextraktes und der Fleischbrühe.

Es bildet farblose, glänzende, monokline Prismen von schwach bitterem Geschmack, ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in kochendem Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Verbindet sich mit Säuren zu leicht löslichen krystallisirbaren Salzen.

Beim Erhitzen mit starken Säuren wird es in Kreatinin und Wasser gespalten:

$$\underset{\text{Kreatin}}{C_4H_9N_3O_2} = \underset{\text{Kreatinin}}{C_4H_7N_3O} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Durch Kochen mit starken Basen (Barytwasser) zerfällt es in Sarkosin und Harnstoff:

$$\underset{\text{Kreatin}}{C_4H_9N_3O_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Harnstoff}}{CH_4N_2O} + \underset{\text{Sarkosin.}}{C_3H_7NO_2}$$

Kreatinin, $C_4H_7N_3O$, ein Zersetzungsprodukt des Kreatins, ist ein Bestandtheil der Muskeln und des Blutes, und findet sich auch in geringer Menge im Harn der Menschen, des Hundes, Pferdes und der Kälber. Es löst sich in Wasser und Alkohol weit leichter, als Kreatin, hat den Charakter einer starken Base, verbindet sich mit Säuren, aber auch mit einigen Salzen, wodurch es sich den Amidosäuren und den Amiden nähert.

Xanthin, $C_5H_4N_4O_2$, findet sich bisweilen in gewissen Harnsteinen von Menschen, dann im Harn, namentlich aber im Fleische der Säugethiere und der Fische. Bildet im gereinigten Zustande eine weisse amorphe Masse, die in kaltem Wasser unlöslich ist und mit Säuren und Basen sich verbindet.

Sarkin (Hypoxanthin), $C_5H_4N_4O$, findet sich in Begleitung von Xanthin im Fleisch vom Pferde, Ochsen, Hund, dann im Harn und im Blute, ist aber auch in der Milz, in der Leber, im Herzmuskel und in den Nieren enthalten. Es bildet mikroskopische, nadelförmige Krystalle, ist in kaltem Wasser schwer, in kochendem leichter löslich und verbindet sich mit Säuren, mit Basen und mit Salzen.

Das Xanthin und Sarkin stehen in sehr naher Beziehung zum

Guanin, $C_5H_5N_5O$, das einen Hauptbestandtheil der Spinnenexcremente bildet und im Guano enthalten ist, der aus den Excrementen gewisser an der Küste von Peru und auf mehreren Inseln Afrikas einheimischen Seevögeln besteht und als sehr werthvolles Düngemittel aus Peru und Chili in den Handel gebracht wird. Im Schweinefleisch kommen bei einer gewissen Krankheit (Guaningicht) Concretionen von Guanin vor.

Aus dem Guano abgeschieden, erscheint das Guanin als eine weisse bis gelblich-weisse amorphe Masse, die in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich, in Säuren und Alkalien aber leicht löslich ist. Es vereinigt sich mit Säuren, mit Basen und mit Salzen zu gut krystallisirenden Verbindungen. Durch salpetrige Säure wird Guanin unter Entwickelung von Stickstoff rasch in Xanthin verwandelt.

Kreatin, Kreatinin, Xanthin, Sarkin und Guanin stehen in ihrer chemischen Constitution dem Harnstoff und der Harnsäure sehr nahe und sind als Vorstufen dieser Endprodukte des thierischen Stoffwechsels zu betrachten.

Lecithin, $C_{42}H_{84}NPO_9$, ein phosphorhaltiger Körper, der den charakteristischen Bestandtheil der Gehirn- und Nervensubstanz bildet[1]), ferner im Eidotter, in den Blutörperchen, und wahrscheinlich im Protoplasma enthalten ist, endlich auch im Pflanzenreich (im Mais) vorkommt.

Es wird aus dem Gehirn oder aus dem Eidotter der Hühnereier dargestellt und bildet eine gelblich-weisse wachsartige Masse, die im Wasser aufquillt und damit eine kleisterartige Flüssigkeit bildet. Es ist ein sehr leicht zersetzbarer Körper, der schon durch anhaltendes Kochen mit Weingeist, rascher bei der Behandlung mit Säuren und Basen in Cholin ($C_5H_{15}NO_2$),[2]), Glycerinphosphorsäure und fette Säuren, namentlich Palmitinsäure und Oelsäure zerfällt. Nach diesem Verhalten ist Lecithin wahrscheinlich eine Verbindung von Cholin mit Glycerinphosphorsäure und Fettsäuren.

Mit dem Lecithin hat das **Nucleïn** viele Aehnlichkeit, welches den Hauptbestandtheil aller Zellkerne bildet, und beim Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure Sarkin liefert.

Zu den Amid-Verbindungen ist auch das Theobromin in den Cacaobohnen und das Caffeïn (oder Theïn) im Kaffee und Thee zu rechnen (S. 596). Diese stickstoffreichen basischen Körper haben in ihrem chemischen Verhalten viele Aehnlichkeit mit Xanthin und Guanin.

Vierte Gruppe.

Fermente.

Mit diesem allgemeinen Namen bezeichnet man bestimmte organische Materien pflanzlichen oder thierischen Ursprungs, welche die Fähigkeit

---

[1]) Ausser dieser phosphorhaltigen Substanz finden sich im Gehirn Proteïnstoffe (Caseïn), Cholesterin, Milchsäure, Inosit, dann sehr geringe Mengen von Kreatin, Xanthin, Sarkin, Harnsäure und unorganische Salze (Phosphate und Kalisalze).

[2]) Das Cholin hat den Charakter einer starken Base und ist ein Bestandtheil der Galle (daher der Name), des Gehirns und des Eidotters. In naher Beziehung zum Cholin steht das Betaïn.

besitzen, gewisse organische Stoffe zu zersetzen und dieselben durch Spaltung in neue, einfachere Produkte zu zerlegen, ohne dabei selbst wesentlich verändert zu werden. Die organischen Verbindungen, welche einer derartigen Spaltung fähig sind, nennt man gährungsfähige Körper, den Vorgang der Spaltung selbst bezeichnet man als Gährung, und die Fermente als Gährungskörper. Schon kleine Mengen des letzteren reichen hin, grosse Quantitäten gährungsfähiger Körper zu zersetzen.

Für alle Fermente ist charakteristisch, dass sie Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2) mehr oder minder leicht in Sauerstoff und Wasser (H_2O) zerlegen.

Nach der Natur und Wirkungsweise unterscheidet man zwei Gruppen von Fermenten: nicht organisirte, moleculäre, lösliche oder chemische Fermente (auch wohl Enzyme genannt) und organisirte, geformte oder celluläre Fermente.

Zahlreiche Forscher haben schon viele Zeit und Mühe dem Studium der Fermente und den durch sie veranlassten Zersetzungserscheinungen gewidmet, aber dennoch sind unsere Kenntnisse über ihre chemische Natur und über ihre Wirkungsweise noch sehr unvollkommen.

I. Lösliche, nicht organisirte Fermente (Enzyme).

Hierher rechnet man gewisse, in Pflanzensäften oder in thierischen Secreten und Gewebsflüssigkeiten in geringer Menge enthaltene leicht zersetzbare stickstoffhaltige, lösliche organische Substanzen, die mit den Eiweisskörpern nahe verwandt sind und in Pflanzen- oder Thierzellen durch chemische, vielleicht auch nur durch moleculäre Umänderung der Eiweissstoffe gebildet werden. Sie stehen mit dem Leben der Pflanzen und Thiere in innigem Zusammenhang, denn es werden beim Stoffwechsel viele chemische Metamorphosen (Spaltungen) organischer Körperbestandtheile nur durch sie hervorgebracht. In den meisten Fällen haben diese Fermente die Aufgabe, unlösliche organische Bestandtheile im Pflanzen- oder Thierkörper löslich zu machen, oder aus nicht diosmirenden Stoffen diffusionsfähige zu bilden. So z. B. beruht die Verdauung unserer Speisen zum grössten Theile auf der Wirkung verschiedener Fermente, die im Mundspeichel, im Magensaft und im Bauchspeichel enthalten sind. Ebenso findet im Pflanzenkörper die chemische Metamorphose verschiedener Körper nur durch Einwirkung gewisser Fermente statt.

Das bekannteste ungeformte (chemische) Ferment im Pflanzenkörper ist

1. die Diastase, welche die Fähigkeit besitzt, erhebliche Mengen von Stärkemehl aufzulösen, d. h. unter Wasseraufnahme eine Spaltung des

Stärkemehlmolecüls in Dextrin und Zucker (Maltose) zu bewirken (S. 209).[1]) Am raschesten wirkt dieses Ferment bei einer Temperatur von 60—63 °; durch Siedehitze verliert es seine zuckerbildende Wirkung vollständig. Es ist dies namentlich eine für die Bierbrauer wichtige Eigenschaft, weil die Umwandlung des Stärkemehls der Gerste in Zucker nur auf der Wirkung der Diastase beruht, welche in der gekeimten Gerste und im Malze enthalten ist.

Diastatische oder stärkeumbildende Fermente sind im Pflanzenreiche sehr verbreitet. Die verschiedensten stärkemehlreichen und ölhaltigen Samen (Gerste, Hafer, Weizen, Wicken-, Hanf- und Leinsamen) enthalten schon vor der Keimung in geringer Menge Diastase; während der Keimung nimmt die Bildung dieses Fermentes aus Eiweissstoffen zu, weshalb gekeimte und gedarrte Gerste (Malz), dann keimende Weizensamen etc. viel reicher daran sind als ungekeimte Körner. Man findet diastatische Fermente auch in Kartoffeln, Wurzeln, Rüben, Möhren, in den Knospen der Bäume, in jungen Blättern und verschiedenen anderen Pflanzentheilen. Es dürfte kaum einen Pflanzensaft geben, welcher nicht im Stande wäre Stärkemehl zu lösen und in Dextrin und Maltose zu verwandeln.[2])

Die Auflösung der Stärkekörner beim Keimen der Samen, bei der Knospen- und Blattbildung im Frühjahr, beim Keimen der Kartoffeln und Zwiebeln, bei Wurzelausschlägen, dann die Auflösung der Stärkekörner bei ihrer Wanderung aus einem Pflanzentheil in einen andern ist der Einwirkung solcher Fermente zuzuschreiben.

Aber auch im thierischen Organismus finden sich diastatische Fermente und zwar im Mundspeichel (das Ptyalin), dann im Bauchspeichel, in der Leber und im Blute. Die Fermente im Speichel und Bauchspeichel spielen bei der Verdauung eine wichtige Rolle, indem sie die durch die Nahrungsmittel (Kartoffeln, Brod etc.) zugeführte Stärke in lösliche Verbindungen, in Dextrin und Maltose überführen. Bei längerer Einwirkung dieser Fermente wird aus Maltose Traubenzucker gebildet.

Um im Pflanzengeweben die Anwesenheit stärkeumbildender Fermente nachzuweisen, werden die möglichst zerkleinerten oder fein gemahlenen Pflanzentheile mit etwa gleichem Volumen destillirtem Wasser übergossen und ca. $^1/_2$ Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Den filtrirten wässerigen Auszug

---

[1]) v. Mehring hat kürzlich nachgewiesen, dass unter dem Einflusse diastatischer Fermente (und des Speichelfermentes) auf Stärke anfangs nur Dextrin und Maltose entsteht, dass aber bei längerer Einwirkung dieser Fermente auf Amylum als secundäres Produkt (durch Spaltung von Maltose) auch Traubenzucker gebildet wird. (Zeitschr. f. physiol. Chemie, 5. Bd., 1881, S. 185.)

[2]) Baranetzky, die stärkeumbildenden Fermente. Leipzig, 1878.

lässt man dann auf verdünnten Stärkekleister in der Weise einwirken, dass man in einem Proberöhrchen 3—4 ccm verdünnten Kleister (welcher nicht über 1 % Stärke enthält und bei Siedehitze aus feiner Kartoffelstärke bereitet wurde) mit etwa 1 ccm der zu prüfenden Lösung versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 20 bis + 30° stehen lässt. Sind diastatische Fermente vorhanden, so löst sich nach kürzerer oder längerer Zeit (oft in wenigen Minuten, bisweilen aber auch erst in 20—24 Stunden) das Stärkemehl im Kleister gänzlich auf, und es bildet sich eine vollkommen klare Flüssigkeit, die mit Jod keine Stärkereaktion mehr gibt.

Um die Fermente in Lösung zu bringen, kann man auch den filtrirten wässerigen Auszug (der nöthigenfalls mit Thierkohle entfärbt wird) mit starkem (90—95procentigem) Alkohol versetzen und den flockigen Niederschlag sich absetzen lassen. Zur Entfernung etwa vorhandenen Zuckers wird der abfiltrirte Niederschlag mit schwächerem (etwa 85procentigem) Alkohol 2—3mal ausgewaschen, dann noch feucht mit wenig Wasser übergossen und die klare fermenthaltige Lösung von dem ungelösten Theile (Eiweissstoffen) abfiltrirt.

v. Wittich bereitet sehr wirksame Fermentlösungen dadurch, dass er die pflanzlichen oder thierischen fermenthaltigen Gewebe rasch zerkleinert, mit absolutem Alkohol übergiesst, nach 24 oder 48 Stunden abcolirt, den Alkohol durch Abpressen möglichst befreit, den Rückstand hierauf trocknet, wo möglich pulvert und sodann Tage oder Wochen lang mit syrupdickem Glycerin bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, wobei das Ferment in Lösung übergeht. Aus der Glycerinlösung kann es durch Eintropfen in eine Mischung von Alkohol und Aether gefällt und durch Wiederholung dieser Operation weiter gereinigt werden.

2. Es gibt auch Pflanzenfermente, welche Glycoside unter Wasseraufnahme in Zucker (meist Glycose) und andere Körper, die meist der Gruppe der aromatischen Verbindungen angehören, spalten (S. 471). Der wichtigste Repräsentant dieser Fermente ist das Emulsin in den Mandeln, welches zersetzend auf Amygdalin und Salicin, überhaupt auf die meisten Glycoside wirkt (S. 478).

Ferner gehört hierher das Ferment in der Krappwurzel, welches Ruberythrinsäure in Zucker und Alizarin zerlegt (S. 486), sowie das in dem Senfsamen vorkommende Myrosin (S. 480).

3) Pepsin, welches das Vermögen besitzt, die an und für sich wenig diffundirbaren Eiweissstoffe in Peptone, d. h. in amorphe Substanzen umzuwandeln, welche den Eiweissstoffen sehr nahe stehen, aber in Wasser leicht löslich sind und durch die Zellmembranen viel leichter diosmiren als die Eiweisskörper (S. 640).

Sehr häufig wirken diese Fermente nur bei Gegenwart geringer Mengen freier Säuren.

Der wichtigste Repräsentant der peptonbildenden Fermente ist das Pepsin im Magensaft, welches unter Mitwirkung der gleichzeitig im Magensaft vorhandenen freien Salzsäure die durch die Nahrung eingeführten Eiweissstoffe (Fleisch u. s. w.) auflöst und in transportfähige Peptone ver-

wandelt, die in das Blut übergehen und wieder zur Bildung von Eiweissstoffen verwendet werden.

Auch im Bauchspeichel finden sich peptonbildende Fermente, welche bei der Verdauung der Eiweissstoffe eine sehr wichtige Rolle spielen und häufig als „Verdauungsfermente" bezeichnet werden.

Durch gewisse Verdauungsfermente (pankreatischen Saft) werden die neutralen Fette unter Wasseraufnahme in Fettsäuren und Glycerin gespalten.

Vegetabilisches Pepsin. Auch im Pflanzenkörper fehlen peptonbildende Fermente nicht. Neben diastatischen Fermenten wurden sie von Gorup-Besanez in der keimenden Gerste, in den Wickenkeimen und anderen Keimpflanzen, dann im Hanf- und Leinsamen, und von van der Harst in den Gartenbohnen nachgewiesen.

Bei der Keimung der Samen verwandeln sie einen kleinen Theil der Reserve-Eiweissstoffe in Peptone oder peptonähnliche Stoffe.

Viel reicher an vegetabilischem Pepsin ist die Flüssigkeit, welche sich auf der Innenwand der Schläuche von Nepenthes phillamphora und Nepenthes gracilis aus gereizten Drüsen abscheidet. Unter Mitwirkung vorhandener freier Säuren (Citronensäure, Aepfelsäure) vermag dieser Saft Eiweiss, rohes Fleisch, eindringende Insekten in flüssige Form zu bringen und ähnlich wie der Magensaft verdauend auf dieselben einzuwirken. Auch andere Pflanzen, wie Drosera rotundifolia, Dionaea muscipula sondern durch Drüsen, die sich auf der Blattfläche befinden, Säfte ab, durch welche die Pflanzen befähigt werden, die auf ihnen festgehaltenen Insekten zu verdauen. Diese „insekten- oder fleischfressende Pflanzen" haben vor einigen Jahren nach ihrer Entdeckung durch Darwin in hohem Grade die Aufmerksamkeit der wissenschaftlichen Welt auf sich gelenkt.

Noch viel wirksamer ist der Saft der Früchte des im tropischen Südamerika einheimischen Melonenbaumes (Carica papaya), der so viel Pepsin enthält, dass er im Stande ist, das zäheste und härteste Fleisch binnen kurzer Zeit wenn nicht zu verdauen, so doch so weich zu machen, dass es geniessbar wird. Dieses machen sich die Eingebornen bei der Zubereitung ihrer getrockneten Fische zu Nutze. Die Verdauungskraft dieses Saftes geht so weit, dass er hart gekochtes Eiweiss löslich macht.

Wittmack hat den Saft kürzlich einer eingehenden Untersuchung unterworfen und gefunden, dass er in seiner Wirkung dem Pepsin gleicht und auch ohne Zusatz einer freien Säure verdauend wirkt. Vom Pepsin unterscheidet er sich dadurch, dass er beim Kochen keinen Niederschlag gibt.

Noch in anderen Pflanzen wurden solche Verdauungsfermente nachgewiesen. Bouchut ist es gelungen, an dem Safte, der im Monat April

in der Provence vom gewöhnlichen Feigenbaum gesammelt war, die Eigenschaft nachzuweisen, Fibrin bei 50 ° C. aufzulösen. 5 g des Saftes, mit 60 g destillirtem Wasser verdünnt, waren im Stande, während eines Monats nach und nach 90 g Fibrin aufzulösen.[1])

Die Isolirung der peptonbildenden Fermente aus Pflanzensäften kann nach dem oben beschriebenen v. Wittich'schen Verfahren durch Ausziehen mit Glycerin geschehen. Man erhält so eine Flüssigkeit, welche unter Mitwirkung von wenig Tropfen höchst verdünnter Salzsäure (0.2 pr. m. Säuregehalt) Fibrinflocken bei einer Temperatur von 40 ° C. mehr oder weniger vollständig auflöst. Kommen in Pflanzengeweben oder thierischen Säften neben peptonbildenden Fermenten diastatische Fermente vor, so erhält man nach dieser Methode Präparate, welche gleichzeitig diastatisch und peptonisirend wirken. Ganz rein können die Fermentkörper zur Zeit noch nicht dargestellt werden, es haften immer noch gewisse Proteïnstoffe an.

4. Invertirende Fermente. Im Hefepilz (Bierhefe) ist ein lösliches Ferment enthalten, das den Namen Invertin erhielt, weil es die Eigenschaft hat, Rohrzucker unter Wasseraufnahme in Invertzucker, d. h. in ein Gemenge von Dextrose und Levulose zu spalten nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Levulose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Am leichtesten kann man dieses Ferment aus der Hefe mittelst Glycerin ausziehen.

Wahrscheinlich finden sich solche Fermente in geringer Menge auch im Pflanzenkörper, wo häufig aus Rohrzucker Dextrose und Levulose gebildet werden.

Auch im Darmsafte der Thiere sind invertirende Fermente enthalten, welche bei der Verdauung Rohrzucker in Invertzucker verwandeln.

II. Organisirte oder geformte Fermente (Fermentorganismen).

Diese Gruppe umfasst zahlreiche, mikroskopisch kleine niedere Pilze, welche ebenfalls Spaltungen gewisser complexer organischer Stoffe bewirken können und jene Zersetzungserscheinungen hervorrufen, welche unter den Namen Gährung, Fäulniss und Verwesung bekannt sind. Sie veranlassen in gährenden oder faulenden Substanzen die Zersetzung organischer Stoffe entweder durch ihre Lebensthätigkeit selbst (vitale Gährungstheorie) oder durch die Einwirkung eines löslichen chemischen

[1]) Naturforscher, 13. Jahrg. (1880), S. 367.

Fermentes, das sie aus ihrem Plasma erzeugen und ausscheiden (chemische Gährungstheorie). Sowie der Zucker bei der geistigen Gährung niemals von selbst in Weingeist und Kohlensäure zerfällt, sondern immer nur durch ein organisirtes Ferment (Hefepilz) zur Gährung veranlasst wird, ebenso können abgestorbene vegetabilische oder thierische Stoffe nicht von selbst sich zersetzen; ihre Verwesung oder Fäulniss beginnt nur dann, wenn zu denselben gewisse Pilzkeime von Aussen zutreten können.

Um die Erforschung der Thatsache, dass in der atmosphärischen Luft vorhandene Keime niederer Pilze als Fermente wirken und Gährungen veranlassen können, hat sich der französische Forscher Pasteur ein grosses Verdienst erworben. Da die Fermentpilze gleich anderen Pilzen keine chlorophyllhaltigen Zellen besitzen, so bedürfen sie zu ihrer Ernährung schon fertiger organischer Stoffe, sowohl stickstofffreier Verbindungen (Kohlenhydrate oder gewisse Pflanzensäuren) als stickstoffhaltiger Stoffe (Eiweisskörper) und mineralischer Salze, vorzugsweise Phosphorsäure und Kali, dann etwas Kalk, Magnesia und schwefelsaure Salze. Alle diese zu ihrem Wachsthum und ihrer Vermehrung nöthigen Stoffe nehmen sie aus den in Zersetzung begriffenen pflanzlichen oder thierischen Substanzen auf. An Stelle der Eiweissstoffe können die niederen Pilze ihren Stickstoffbedarf auch aus Amidverbindungen (Asparagin, Leucin, Tyrosin etc.) oder aus Ammoniaksalzen sich aneignen. [1])

Aus den Kohlenhydraten (Zucker etc.), welche auch durch gewisse Pflanzensäuren vertreten werden können, erzeugen sie Cellulose und Fett; aus diesen und aus Ammoniak bilden sie die Eiweissstoffe und das Protoplasma. Wenn ihnen eiweisshaltige Nahrung geboten wird, verwenden sie natürlich diese zur Produktion ihres Plasmas. Finden die Keime dieser Pilze ausserdem noch die für ihre Entwickelung günstigen äusseren Verhältnisse, hinreichende Feuchtigkeit und Wärme, so entwickeln sie sich in kurzer Zeit zu vollkommenen Organismen und vermehren sich ausserordentlich schnell.

Nägeli theilt die bei Gährungserscheinungen betheiligten Pilze (Fermentpilze) in drei Gruppen ein: [2])

1. Spaltpilze oder Schizomyceten,
2. Sprosspilze oder Hefepilze,
3. Schimmelpilze.

---

[1]) Schimmelpilze können statt Ammoniaksalze auch salpetersaure Salze zur Ernährung verwenden, während die Sprosspilze (Bierhefe) mit Nitraten nicht ernährt werden können (Nägeli).

[2]) Nägeli, die niederen Pilze 1877.

I. Die Spaltpilze oder Schizomyceten,

zu welchen die Bakterien (*βακτήριον*, Stäbchen) gehören, sind die kleinsten und niedrigsten Organismen, die man bis jetzt kennt. Sie bestehen ausnahmslos aus einzelnen Zellen, die entweder für sich auftreten oder zu zweien paarweise verbunden, oder zu Stäbchen (Fäden), auch zu grösseren oder kleineren Colonien vereinigt sind. Man kann diese Gebilde nur mit Hilfe stark vergrössernder Mikroskope erkennen. Die Zellen sind entweder rund, oval, elliptisch oder stäbchenförmig-cylindrisch; der Durchmesser derselben erreicht kaum 0.002 mm oder 2 Mikromillimeter. Das Volumen einer vereinzelten Spaltpilzzelle beträgt etwa nur den hundertsten Theil einer gewöhnlichen Hefezelle. Bezeichnend für die Spaltpilzzellen ist ferner, dass bei sehr vielen unter dem Mikroskop ein Strecken oder Krümmen, bei anderen ein Drehen um ihre Längsachse, wieder bei anderen eine oscillirende Bewegung deutlich wahrgenommen werden kann, während manche immer unbeweglich sind.

Die Vermehrung der Spaltpilze erfolgt durch Spaltung oder Zweitheilung einer Zelle; es bildet sich in der Mitte derselben eine Querwand, wodurch 2 Töchterzellen entstehen, die sich wieder in gleicher Weise vermehren. Unter günstigen Verhältnissen können so in kurzer Zeit Myriaden von Spaltpilzen (Bakterien) erzeugt werden.

Die Lebensdauer und Lebensthätigkeit der Bakterien-Sporen ist eine sehr bedeutende; tief im Erdboden können sie mehrere Jahre lang unbeschädigt liegen und beim Hervortreten an die Oberfläche unter günstigen Verhältnissen wieder keimen. Durch Kälte sind sie nicht zu tödten, sondern nur in einen Ruhezustand überzuführen, welcher bei 0 ° oder noch etwas unter 0 ° eintritt. Bei Siedehitze verlieren sie ihre Wirkung, doch scheinen dazu bisweilen wenigstens 110 ° C. nöthig zu sein.

Nach den verschiedenen Wirkungen, welche die Bakterien hervorrufen, kann man sie eintheilen in

a. fäulniss- und gährungserregende Bakterien, welche als Fermente die Fäulniss animalischer Substanzen, dann zahlreiche Gährungserscheinungen, niemals jedoch Alkoholgährung hervorrufen.

b. Pathogene oder krankheiterzeugende Bakterien, welche die Säfte des menschlichen und thierischen Körpers zersetzen und Krankheiten veranlassen.

c. Pigmentbakterien, welche bei Zutritt der Luft in ihren Zellen Farbstoffe erzeugen oder ausscheiden. Man kennt rothe, gelbe, blaue, grüne, orange gefärbte Spaltpilze.[1])

Die fäulniserregenden Bakterien.

Die Fäulniss ist eine besondere Art von Gährung oder Zersetzung thierischer oder stickstoffreicher vegetabilischer Substanzen, welche ohne Ausnahme durch gewisse Spaltpilze oder Bakterien sowohl bei Luftabschluss als bei Luftzutritt hervorgerufen wird, und wobei übelriechende Zersetzungsprodukte gebildet werden.

Als das eigentliche Ferment der Fäulniss ist Bacterium termo zu betrachten, ein Spaltpilz, welcher aus rundlich kurz cylindrischen Zellen besteht, die sich durch Quertheilung vermehren und in unzähligen Milliarden in faulenden thierischen Stoffen sich entwickeln, wie beispielsweise in faulenden Excrementen, im Cloakenschlamm, im faulen Fleische u. s. w. Nach dem Austrocknen dieser faulenden Substanzen, oder auch bei eintretender Verdunstung, werden die Sporen der Spaltpilze (Bakterienkeime) durch die kleinste Luftbewegung aufgewirbelt und durch den Staub, der aus der Luft herabfällt und an der Oberfläche aller festen Körper (an Mauern, auf dem Fussboden, an Kleidern, wollenen Lumpen etc.) haftet, dann durch die meteorischen Niederschläge (Regen- und Schneewasser) den fäulnissfähigen Stoffen in grosser Menge zugeführt.[2]) Ist die nöthige Feuchtigkeit und Wärme vorhanden, so entwickeln sich die Bakterienkeime in der faulenden Substanz in kurzer Zeit massenhaft, indem sie sich vorzugsweise auf Kosten der Eiweissstoffe derselben ernähren.

---

[1]) Wer sich für die höchst interessanten Spaltpilze näher interessirt und sie aus eigener Anschauung kennen zu lernen wünscht, findet die wichtigsten und interessantesten Formen in dem von v. Thümen herausgegebenen „Herbarium mycologicum oeconomicum", namentlich in den letzten Bänden.

Zum eingehenderen Studium der Fermentpilze ist zu empfehlen: Cohn, Beiträge zur Biologie der Pflanzen, II. und III. Hft., 1872 u. 1875; dann Dr. G. Winter, Deutschlands Kryptogamen-Flora, und Just's „Botanischer Jahresbericht".

[2]) Nach Beobachtungen von P. Miquel ist die Zahl der Bakterien der Atmosphäre im Winter sehr klein, wächst im Frühling, zeigt sich gross im Sommer und Herbst und sinkt dann schnell während der ersten Fröste. In feuchter Luft ist die Anzahl der Luftbakterien viel schwächer als zur Zeit der Trockenheit, während die Keime der Schimmelpilze zahlreich sind zur Zeit der feuchten Perioden und sehr abnehmen, wenn Trockenheit eintritt (Naturforscher, 13. Jahrg., 1880, S. 347).

Beim Athmen nehmen wir Bakterienkeime durch den Luftstaub massenhaft in unseren Organismus auf, es fehlen ihnen aber die Bedingungen der Fortentwickelung, in Folge der energischen Bewegung des Blutes, vielleicht werden sie auch durch den ozonisirten Sauerstoff des Blutes vernichtet.

Zur Fäulniss besonders geeignet sind alle eiweissreichen Substanzen, also vorzugsweise thierische Stoffe und eiweissreiche Pflanzenstoffe, wie Erbsen, Bohnen und andere Samen, wenn überschüssiges Wasser vorhanden ist. Temperaturen von 25 bis 40 ° C. sind der Fäulniss besonders günstig.

Die verschiedenen Produkte, welche bei der Fäulniss aus Eiweissstoffen durch Einwirkung der Bakterien gebildet werden, haben wir schon S. 620 kennen gelernt. Charakteristisch für diese Vorgänge ist die Entwickelung übelriechender Gasarten. Bekanntlich hört in stark faulenden Substanzen nach längerer Zeit der Fäulnissprocess von selbst auf. Diese Erscheinung erklärt sich wohl aus der von Baumann und Nencki gemachten Beobachtung, dass die Fäulnissprodukte, welche die Bakterien liefern, die Weiterentwickelung derselben beschränken oder hindern, für sie also Gifte sind. Es scheint somit, dass die Fäulnissbakterien selbst die Gifte für ihr allmähliches Absterben bereiten.[1])

Selbst Stoffe, welche sehr leicht zur Fäulniss geneigt sind, wie Blut, Fleisch, Eiweiss, Eigelb, Harn u. s. w. gehen nicht in Fäulniss über, wenn man die schon vorhandenen Bakterienkeime durch Kochen (Siedehitze) tödtet und dann Sorge trägt, dass durch Zutritt von Luft nicht wieder Bakterienkeime mit denselben in Berührung kommen.[2])

Es lassen sich leicht Myriaden von Fäulnissbakterien (Bacterium termo) züchten, wenn man ein Stück Fleisch oder eiweissreiche vegetabilische Stoffe (Erbsen, Bohnen, Heu) in einem offenen Glase mit Wasser an einem warmen Ofen stehen und faulen lässt.[3]) Die weisse milchige Trübung des stinkenden Wassers, welche sich nach 1 bis 2 Tagen bildet, rührt von unzähligen Bakterien her, die sich beim Faulen entwickelt haben.

---

[1]) Virchow's Archiv für pathol. Anatomie, 78. Bd., S. 51.

[2]) Es kann dies im Kleinen dadurch geschehen, dass man die betreffende Substanz in einem Glaskölbchen einige Zeit kocht und dann sofort entweder den Hals des Kölbchens zuschmilzt oder mit einer abwärts gebogenen Röhre verschliesst, die man mit reiner Baumwolle verstopft, welche die in der Luft enthaltenen Bakterienkeime zurückhält (abfiltrirt).

[3]) Eine zur Bakteriencultur sehr geeignete, ungemein leicht faulende Flüssigkeit wird erhalten, wenn man frisches Fleisch schabt, in einem Mörser fein zerreibt und mit Wasser zu einem dünnflüssigen Brei anrührt, den man durch einen Leinwandfleck seiht. Man erhält so einen blutrothen Saft von äusserster Empfindlichkeit. Schon nach kurzer Zeit riecht er übel, weil die Fäulniss desselben durch Bakterien eingeleitet wird, welche sich in der Flüssigkeit so vermehren, dass sie auf der Oberfläche eine dicke Haut, die Bakterienhaut, bilden.

Auch aus gekochten und zerstampften Erbsen kann man sich auf gleiche Weise eine Infusion bereiten, in welcher schon nach wenigen Stunden das beginnende Auftreten der Bakterien und somit der Anfang der Fäulniss nachgewiesen werden kann.

Am leichtesten findet Fäulniss in neutralen oder schwach alkalischen Flüssigkeiten statt; in stark sauern Lösungen bilden sich keine Spaltpilze.

Bemerkenswerth ist, dass sich in faulenden Stoffen stets auch zahlreiche Infusorien vorfinden, welche die Zersetzung der faulenden Substanz beschleunigen, und deren Keime gleichfalls durch die Luft zugeführt werden.

Gährungserregende Spaltpilze. Die Essiggährung alkoholischer Flüssigkeiten, welche das Sauerwerden von Bier, Wein, Obstwein etc., veranlasst, und worauf die Essigfabrikation sich gründet, wird durch die Anwesenheit eines Spaltpilzes (Mycoderma aceti; Bacterium aceti, Thüm.) hervorgerufen, der als „Essigkahm" auf der Oberfläche sauer werdender Flüssigkeiten eine dünne zusammenhängende Haut bildet. Die Zellen dieses Essigfermentes sind elliptisch, in der Mitte eingezogen und meistens zu längeren Fäden vereinigt. Sie haben die Fähigkeit, den Sauerstoff der Luft auf den Alkohol überzutragen und denselben durch Oxydation in Essigsäure zu verwandeln (S. 289). Aber nur wenn der Spaltpilz auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich befindet, äussert er seine oxydirende Wirkung, untergetaucht verliert er sie sofort. Diese Bakterien veranlassen somit Oxydationsvorgänge. Sehr empfindlich ist das Essigsäureferment gegen schweflige Säure, wovon zur Bekämpfung der Weinkrankheiten vielfach Anwendung gemacht wird. Das Einbrennen der Fässer mittelst Schwefelfäden, oder der direkte Zusatz von doppelt schwefligsaurem Kalk hat den Zweck, den Essigstich der Weine, sowie die Kahmbildung auf denselben zu verhüten.

Die Milchsäuregährung, d. i. die Spaltung des Milch-, Rohr- und Traubenzuckers und anderer Kohlenhydrate in Milchsäure, kann ebenfalls nur durch Mitwirkung eines Spaltpilzes stattfinden. Diese Milchsäurebakterien finden sich in der sauern Milch, haben viel Aehnlichkeit mit den Essigbakterien, erscheinen unter dem Mikroskope in Gestalt kleiner Kügelchen von $^1/_{600}$ mm Durchmesser und treten theils vereinzelt, theils in Stäbchen an einander gereiht auf (S. 316).

Die Buttersäuregährung, d. h. die Bildung der Buttersäure aus Milchzucker, Rohrzucker und anderen Kohlenhydraten unter Kohlensäure- und Wasserstoffentwicklung wird gleichfalls durch gewisse Spaltpilze (Clostridium butyricum Prazmowski, mit kurz cylindrischen Zellen, die zu gewissen Zeiten Stärke enthalten) hervorgerufen (S. 298).

Endlich wird auch die schleimige Gährung oder Mannitgährung (S. 145) und die Harnstoffgährung, d. h. die Spaltung des Harnstoffs in Ammoniak und Kohlensäure, durch gewisse Fäulnissbakterien hervorgerufen. Das Ferment der Harnstoffgährung im Harn ist Micrococus ureae Cohn (S. 313).

Sumpfgasgährung der Cellulose.

Derselbe Spaltpilz, welcher die Buttersäuregährung bewirkt, findet sich in stehenden Gewässern, in jedem Morast und Sumpf, wo vegetabilische Stoffe sich zersetzen.

Diese mikroskopisch kleinen Bakterien veranlassen bei Abschluss der Luft in Sümpfen, Teichen, Morästen die Zersetzung abgestorbener Pflanzen oder Pflanzentheile, indem sie eine Gährung der Cellulose bewirken unter Ausscheidung von Sumpfgas und Kohlensäuregas, die im Sommer aus dem Schlamm stehender Gewässer in zahlreichen Gasblasen in die Höhe steigen. Diese Gährung erfolgt auch, wenn Holz in einem stehenden Wasser (in Sümpfen, Morästen, Cloakenschlamm u. dergl.) sich befindet, das viel Bakterien enthält. Haben diese nichts Anderes zu verzehren, so greifen sie die Cellulose an und verwandeln sie zunächst in ein lösliches Kohlenhydrat, das ihnen zur Nahrung dient und in Sumpfgas und Kohlensäure gespalten wird.

Der Zerfall der Cellulose bei der Sumpfgasgährung erfolgt wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Cellulose}}{C_6H_{10}O_5} + H_2O = \underset{\text{Kohlensäure}}{3\,CO_2} + \underset{\text{Sumpfgas.}}{3\,CH_4}$$

So kann unter Umständen die Cellulose eines faulenden Baumes auf's Vollständigste durch Spaltpilze verzehrt werden (Nägeli). Diese Bakterien können sich auch im humusreichen Boden mit stagnirendem Wasser entwickeln und sind im Stande, durch ihre Fermentwirkung die Wurzeln der Bäume zu zerstören.

Pathogene oder contagiöse Bakterien.

Unter den mikroskopisch kleinen Spaltpilzen haben wir unsere furchtbarsten Feinde zu suchen, denn die epidemischen Infectionskrankheiten der Menschen und Thiere, wie Blattern, Pyämie (sog. Blutzersetzung), Scharlach, Masern, Diphtheritis, Keuchhusten, Typhus, Wechselfieber (Malaria), gelbes Fieber, Cholera und Ruhr, Pest, dann Rotz, Lungenseuche, Milzbrand und andere Thierkrankheiten werden mit grösster Wahrscheinlichkeit durch gewisse Spaltpilze (Bakterien) hervorgerufen, deren Keime unter gewissen Verhältnissen aus dem Boden in die Luft übergehen, dort aber nicht gleichmässig vertheilt sind, sondern hier und da in grösseren oder kleineren Mengen vorkommen, an der rauhen Oberfläche fester Körper (an Wänden, auf dem Fussboden, an Kleidern, Wäsche etc.) haften und durch Einathmung

oder durch die Nahrung, durch Trinkwasser, Milch u. dgl. in den thierischen Körper gelangen.[1])

Die Entwicklung und massenhafte Vermehrung solcher Krankheitsgifte (Bakterien) wird bei hinreichender Wärme in hohem Grade durch die Fäulniss thierischer eiweissreicher Materialien begünstigt. Keime derselben entwickeln sich an feuchten Orten in faulenden Substanzen mit überraschender Schnelligkeit. Man muss daher die Fäulniss thierischer Stoffe als vorzüglich geeignet betrachten, Krankheiten zu veranlassen und zu verbreiten. Häufig ist sie die Ursache und der Herd für die Verbreitung ansteckender Krankheiten. Am gefährlichsten sind solche menschliche Excremente oder durch Erbrechen entleerte Stoffe, welche pathogene Pilzkeime enthalten. Diese Auswürfe gehen in kürzester Zeit in Fäulniss über und begünstigen die Entwicklung schädlicher Krankheitskeime in hohem Grade. Sollen diese Keime Krankheiten veranlassen, so müssen sie im thierischen Organismus günstige Verhältnisse zu ihrer Lebensthätigkeit vorfinden (Dispositionsfähigkeit).

Von den meisten Infectionskrankheiten, wie der Cholera, dem Gelbfieber, dem Typhus, der Pest etc. kennen wir zur Zeit das specifische Krankheitsgift noch nicht; bei mehreren ansteckenden Krankheiten ist es jedoch gelungen, in den erkrankten Körpertheilen, namentlich im Blute, die Bakterien nachzuweisen, welche als die Ursache der Krankheit zu betrachten sind. So z. B. ist der eigentliche Träger des Pockencontagiums ein Spaltpilz (Micrococcus vaccinae Cohn), der aus kugelrunden, einzelnen oder zu mehreren vereinigten farblosen Zellen besteht und sich in der Lymphe der Kuh- und Menschenpocken, sowie der Varioliden findet. Der Wirkung dieses Spaltpilzes haben wir die segensreichen Folgen des Impfverfahrens zu danken. Der die Diphtheritis verursachende Spaltpilz (Micrococcus diphtheriticus Cohn), aus eiförmigen, einzelnen, kettenförmig oder haufenweise vereinigten farblosen Zellen bestehend, entwickelt sich in den Membranen des Kehlkopfes, Backens und Schlundes, gelangt durch die Lymphgefässe in das Innere des Körpers, zuletzt in die Blutgefässe und ruft überall die grössten Zerstörungen hervor.

Gewisse in der Luft enthaltene Keime von Fäulnissbakterien sind auch die Ursache der Fäulniss-Erscheinungen (Eiterungen) von Wunden. Man findet in Wundsecreten, im Eiter und verschiedenen Fäulnissprodukten des menschlichen Körpers eine Bakterie (Microc. septicus Cohn), welche aus runden Zellen bestehen, die zu Ketten oder Haufen vereinigt sind. Dieser Spaltpilz verursacht Fieber und Entzündungen, gelangt er schliesslich in die Blutgefässe, so hat er Verstopfungen derselben und die sog. Blutzersetzung (Pyämie) zur Folge. Die neue Wund-

[1]) Solche staubartige Ansteckungsstoffe, welche sich unter gewissen Verhältnissen aus in Zersetzung begriffenen thierischen Materien erzeugen und die Eigenthümlichkeit besitzen, epidemische Krankheiten zu verbreiten und von Individuum zu Individuum zu übertragen, bezeichnet man als Contagien, während man unter Miasmen die der Gesundheit nachtheiligen gasförmigen Produkte der Fäulniss versteht.

behandlung gründet sich darauf, nicht nur die Wunde, sondern auch alle Objekte, welche mit der Wunde in Berührung kommen, die Hände, die Instrumente, die Verbandstoffe mit sehr verdünnter Carbolsäure (1 Thl. Carbolsäure und 100 Thl. Wasser) zu desinficiren, um die vorhandenen Fäulnissbakterien zu zerstören und von der Wunde abzuhalten (Lister's Verband). Es ist dadurch zur Zeit der Chirurgie möglich, Operationen auszuführen, die früher zu den fast absolut tödtlichen zu rechnen waren.

Das in der Umgegend von Rom und anderen Orten einheimische Wechselfieber (Malaria) wird durch einen Spaltpilz (Bacillus Malariae) hervorgerufen, den E. Klebs und C. Tommasi-Crudeli im Boden der betreffenden Gegend gefunden haben, und mit dem sie erfolgreiche Impfversuche an Thieren ausführten. Die giftigen Keime gehen beim Eintrocknen sumpfigen Bodens unter dem Einfluss der Winde in die Luft über und können durch Einathmen in den Körper gelangen. Neuerdings ist es Marchiafava gelungen, auch im Blute von Kranken, die im Froststadium zur Untersuchung gelangten, diese Bacillen aufzufinden.[1])

Die verderblichste und ansteckendste aller Thierkrankheiten, der Milzbrand, wird durch einen Spaltpilz (Bacillus anthracis Cohn) erzeugt, der aus cylindrischen, fast immer zu langen und gekrümmten Fäden vereinigten Sporen besteht und im Blute solcher Thiere, die am Milzbrand zu Grunde gegangen sind, in ungeheurer Menge vorkommen. Es ist wahrscheinlich, dass diese Bacillen in solchen Gegenden, wo das Auftreten des Milzbrandes ein häufiges ist, im Boden oder im Bodenwasser und den Brunnenwässern verbreitet sind. Wird der Cadaver eines am Milzbrand gefallenen Thieres im Sommer mässig tief eingescharrt, oder bleibt er längere Zeit auf dem Felde, im Stalle oder in der Abdeckerei liegen, so bilden sich zahlreiche Bacilluskeime, welche sich auf Kleidern, im Erdboden etc. jahrelang keimfähig erhalten können und von Neuem Milzbrand erzeugen, sobald sie in das Blut ansteckungsfähiger Thiere gelangen. Pasteur hat nachgewiesen, dass auch die Regenwürmer Träger des Contagiums sein können, indem sie die Bakteriensporen aus dem Blute verscharrten Viehes an die Oberfläche bringen, wo sie dann leicht an Pflanzen und dergl. sich anhaften und damit in den Magen, später in das Blut weidender Thiere gelangen können. Da nur im feuchten und fetten Erdboden sich Regenwürmer finden, so ist es rathsam, zum Vergraben an Milzbrand gefallener Thiere sandigen oder kalkigen Boden zu wählen. Noch besser ist vollständige Verbrennung solcher Thiere.

Die ansteckende Krankheit bei den Seidenraupen, unter dem Namen „Gattine", „Pebrine" oder „Corpusculi" bekannt, wird durch einen Spaltpilz (Micrococcus ovatus Cohn) veranlasst, der aus ovalen, meist einzelnen, selten paarweise verbundenen Zellen besteht.

Ob es jemals gelingen wird, die dem Leben höherer Thiere so feindlichen niedrigen Organismen von der Erde zu vertilgen und mit ihnen die ansteckenden epidemischen Krankheiten zu beseitigen, muss den Forschungen der Zukunft überlassen bleiben.

Pigmentbakterien. Gewisse Kugelbakterien, welche sich in feuchter Luft auf Fleisch, Brod, auf gekochten und rohen Kartoffelscheiben,

[1]) Naturforscher, 12. Jahrg. (1879), S. 353, dann 14. Jahrg. (1881), S. 173.

auf Kleister, Reisbrei, Mehlbrei, auf Eiter etc. oft massenhaft entwickeln, können sehr verschieden gefärbte, rothe, gelbe, orange, grüne, blaue oder violete schleimige Massen erzeugen.

Es gibt einen Spaltpilz (Micrococcus prodigiosus Cohn), der in feuchter Luft auf allerlei stickstoffhaltigen Substanzen, wie Brod, Fleisch, Eiweiss, Reisbrei, Hostien etc. häufig erst rosenrothe, dann blutartige Schleimmassen erzeugt. Dadurch erklärt sich das oft plötzliche Auftreten blutartiger Tropfen auf Hostien, Speisen etc. Das bekannte „blutende" Brod (Hostie) ist eine Erscheinung, welcher im Mittelalter zahlreiche Menschen zum Opfer fielen, da man sich dieselbe nicht zu erklären vermochte und an Wunder glaubte.

Nicht selten färbt sich die Oberfläche der Milch, wenn sie einige Zeit gestanden hat, mehr oder weniger blau. Auch diese Erscheinung wird durch einen Spaltpilz (Bacterium syncyanum Schröt.) hervorgebracht, der die Milch einer jeden Kuh blau färbt, wenn er sich darin entwickelt. Durch Einbringen der kleinsten Quantität blauer Milch in normale kann man diese augenblicklich inficiren.

Eine andere Bakterie veranlasst in bereits gekochter Milch bisweilen plötzlich eine citronengelbe Färbung derselben.

Wieder eine andere Bakterie (B. aeruginosum Schröt.) bildet in dem sog. grünen oder blauen Eiter mancher Wunden ein intensiv spangrün gefärbtes Pigment u. s. w.

2. Die Sprosspilze oder Hefepilze

sind einzellige Pilze, die sich durch Sprossung fortpflanzen und vermehren, indem sie sich von der Mutterzelle abschnüren und wieder selbstständige Individuen bilden.

Zu dieser Gruppe von Gährungspilzen gehören die Bier- und Weinhefe (Saccharomyces-Arten), welche in zuckerhaltigen Flüssigkeiten (Bierwürze, Traubenmost, Aepfelmost, Branntweinmaische u. a.) Alkoholgährung hervorrufen und an Stelle des Zuckers, den sie verzehren, Alkohol und Kohlensäure, nebst geringe Mengen von Glycerin und Bernsteinsäure liefern (S. 244). Diesen Hefepilzen verdanken wir unsere geistigen Getränke und die Gährungsgewerbe verdanken ihnen ihre Existenz.

Zahlreiche Keime von Hefepilzen findet man im Luftstaube, dann an Blättern und Früchten des Weinstockes und anderer Pflanzen, wodurch sie in zuckerhaltige Flüssigkeiten gelangen. Auch ohne Zusatz von Hefe gehen daher Zuckerlösungen beim Stehen an der Luft von selbst in Gährung über, wenn sie, wie der Trauben- und Obsmost, die zur Ernährung der Hefepilze nöthigen Stoffe, namentlich Eiweisskörper enthalten. Reines Zuckerwasser gährt von selbst nicht.

Unter dem Mikroskope erkennt man leicht, dass die Bierhefe (Saccharomyces cerevisiae) aus runden oder ovalen Zellen besteht, die einen Durchmesser von 0.008 bis 0.009 mm oder 8—9 Mikromillimeter haben[1]) und in ihrem Innern ein farbloses, bald homogenes, bald körniges Plasma enthalten, das vom Zellsafte durchtränkt ist.

Während der alkoholischen Gährung findet eine fortwährende Neubildung und Vermehrung von Hefezellen statt. Verläuft die Gährung rasch, d. h. bei hoher Temperatur (15 bis 18 ° C.), so wird durch den heftigen Gasstrom der Kohlensäure die neugebildete Hefe hauptsächlich an die Oberfläche der gährenden Flüssigkeit gehoben und in Gestalt eines dichten Schaumes ausgeschieden. Diese Art der Gährung bezeichnet man als „Obergährung" und die Hefe als obergährige, oder als „Oberhefe". Wird dagegen die Gährung bei niederer Temperatur (6—10 °) möglichst langsam vorgenommen, wie es bei der sog. Untergährung geschieht, so verbleibt die Hefe zum grössten Theile am Boden des Gährbottichs und man erhält sog. untergährige oder Unterhefe.

Für die Oberhefe ist charakteristisch, dass sie immer aus mehreren aneinander haftenden Zellen besteht, in der Unterhefe finden sich dagegen nur vereinzelte Zellen, die höchstens paarweise vereinigt sind.

Bestandtheile der Bierhefe. Die Pilze und speciell die Hefepilze unterscheiden sich von allen höheren Pflanzen durch den grossen Gehalt des Zellinhaltes an Eiweissstoffen (Protoplasma).[2]) Etwa die Hälfte der Trockensubstanz besteht daraus, die andere Hälfte aus Cellulose, Fett, Extraktivstoffen und (4—bis 7 % Asche.)

Löw fand neuerdings in der Trockensubstanz der Unterhefe:

Cellulose und Pflanzenschleim	37 %
Eiweissstoffe	45 %
Peptone	2 %
Fett	5 %
Extraktivstoffe (Leucin, Cholestrin, Dextrose, Glycerin, Bernsteinsäure)	4 %
Asche	7 %

Die Asche der Hefe und anderer Pilze zeichnet sich durch einen sehr beträchtlichen Gehalt an Phosphorsäure (54 %) und Kali (30—35 %) aus; ausserdem enthält sie geringe Mengen von Magnesia (4—5 %) und Kalk (1—3 %), während Chlor, Natrium, Eisen und Kieselsäure fehlen.[3])

Zu ihrer Ernährung bedarf die Hefe eine Flüssigkeit, welche stickstofffreie Stoffe (Zucker), dann stickstoffhaltige Verbindungen, am besten die leicht

[1]) Die Zellen der Essigbakterien (Essighefe) haben nur einen Durchmesser von 1.5 bis 3 Mikromillimeter.

[2]) Der Stickstoffgehalt der Bierhefe beträgt im trocknen Zustande 8—12 %.

[3]) Ueber chem. Zus. der Fäulnissbakterien vergl. Erdmann-Kolbe's Journ. f. prakt. Chemie, 20. Bd. (1879).

diffundirbaren Peptone, ferner Mineralsalze, namentlich Kali und Phosphorsäure (Kaliumphosphat) und etwas Kalk- und Magnesiasalze enthält. Die Peptone und Eiweissstoffe können auch durch ein Ammoniaksalz oder durch Amide ersetzt werden, welche leicht Ammoniak abspalten, wie Harnstoff, Asparagin, Guanin u. a.[1])

Die Weinhefe besteht vorzugsweise aus zwei Saccharomyces-Arten: Sacch. ellipsoideus und Sacch. apiculatus. Die Zellen des ersten Sprosspilzes sind nicht rund, sondern etwas elliptisch geformt, die des letzten haben eine citronenähnliche Gestalt.[2])

Es gibt auch einige Schimmelpilze (Mucor racemosus und Mucor Mucedo), die in zuckerhaltige Flüssigkeiten untergetaucht (bei Abwesenheit von Sauerstoff) sich in einen hefenartigen Alkoholpilz (Mucorhefe) umwandeln, der geistige Gährung veranlassen kann, die aber viel schwächer ist, als die durch wirkliche Sprosspilze veranlasste.

3. Die Schimmelpilze

sind unter den Gährungspilzen die höchst organisirten; sie bestehen aus einem vielfach verzweigten und verästelten Zellgebilde (Mycelium) und aus einem Fruchtträger, welcher am oberen Ende eine knopfförmige Anschwellung trägt, in welchem die Sporen eingeschlossen sind, die bei der Reife durch Abschnürung frei werden. Sie können nur bei Zutritt der Luft vegetiren und verkümmern bei Luftabschluss, weil sie zu ihrem Leben freien Sauerstoff bedürfen. Hefe- und verschiedene Spaltpilze können auch ohne Sauerstoff leben und sich vermehren.[3]) Die Lösungen für Schimmelvegetationen dürfen beträchtlich sauer sein.

Zahlreiche Sporen dieser Pilze finden sich im Luftstaube, fallen mit demselben auf Brod, Obst, Milch und andere Stoffe und geben an feuchten Orten Veranlassung zur Schimmelbildung.

Die Schimmelpilze bedecken die Oberfläche der in Zersetzung begriffenen Substanzen und sind vorzugsweise bei der Verwesung stickstoffarmer Pflanzenstoffe betheiligt, wo sie als Sauerstoffüberträger die allmähliche Oxydation und vollständige Verbrennung der betreffenden Körper zu Kohlensäure, Wasser, Ammoniak und theilweise freiem Stickstoff herbei-

---

[1]) Zur künstlichen Cultur der Hefe kann man nach Adolph Mayer folgende Nährstofflösung verwenden: In ein Fläschchen von ungefähr 50 cc Inhalt bringt man 20 cc einer 15 proc. Lösung von reinem Kandiszucker, 0.15 g Ammoniumnitrat, 0.1 g saures Kaliumphosphat, 0.1 g bas. Calciumphosphat, 0.05 Magnesiumsulfat und eine sehr geringe Menge reiner Bierhefe. An einem mässig warmen Orte beginnt die Gährung innerhalb 24 Stunden und nach Verlauf von etwa 1 Woche findet sich im Gläschen als Bodensatz neugebildete Hefe.

[2]) Bezüglich der Literatur über Weinbereitung wird zu S. 246 bemerkt, dass jüngst ein für Praktiker und Theoretiker sehr beachtenswerthes Work unter dem Titel „Handbuch des Weinbaues und der Kellerwirthschaft" von A. v. Babo, Direktor der k. k. önologischen und pomologischen Lehranstalt zu Klosterneuburg bei Wien, erschienen ist.

[3]) Ueber chem. Zus. der Schimmelpilze vergl. Erdmann's Journ. f. prakt. Chem., 23. Bd. (1881). S. 412.

führen.[1]) Je stärker der Luft- oder Sauerstoffzutritt ist, desto üppiger entwickeln sich die Schimmelpilze, desto schneller verbrennen sie die organischen Substanzen und desto rascher findet bei hinreichender Feuchtigkeit und genügender Wärme die Verwesung (langsame Verbrennung) statt. Die Schimmelpilze gehören ähnlich wie die Essigbakterien zu den Oxydationsfermenten, welche viel atmosphärischen Sauerstoff aufnehmen und gleichzeitig oxydirend wirken, also Oxydationsgährung veranlassen. Die Verwesung ist demnach als ein durch Schimmelpilze vermittelter Oxydationsprocess anzusehen.[2])

Der Verwesung sind namentlich die abgestorbenen Pflanzentheile unterworfen, welche arm an Eiweissstoffen sind, wie die Bodendecke des Waldes, die Blätter, das Stroh u. s. w. Dieselben gehen bei ungehindertem Luftzutritt unter steter Entwicklung von Kohlensäure, Wasser und wenig Ammoniak in schwarze oder braunschwarze Humusstoffe über, die endlich durch fortschreitende langsame Verbrennung ebenfalls verschwinden und nur die mineralischen Aschenbestandtheile zurücklassen. Eine Beimischung von Kalk befördert die Verwesung organischer Stoffe in hohem Grade, ebenso hat die Bodenbeschaffenheit grossen Einfluss auf die schnellere oder langsamere Zersetzung derselben. In jenen Bodenarten, welche der Luft grossen Zutritt gestatten, in Sand-, Kies-, Geröll- und Kalkboden verwesen Vegetabilien, Dünger, Leichen etc. weit schneller, als in bindendem Lehm- oder Thonboden. Die Details der Humusbildung werden wir erst in der Bodenkunde kennen lernen.

Hätten die Schimmel- und Spaltpilze nicht das Vermögen, die Verwesung und Fäulniss organischer Stoffe zu veranlassen, so müssten die Leichen der Pflanzen-, wie der Thierwelt sich massenhaft auf der Oberfläche der Erde ansammeln. Wo aber irgend in der Natur sich pflanzliche oder thierische Abfallstoffe vorfinden, da stellen sich Schimmel-, Spross- und Spaltpilze ein, welche zerstörend wirken und in verhältnissmässig kurzer Zeit diese Ueberreste vertilgen und beseitigen. So sind

---

[1]) Das gebildete Ammoniak geht bei der Verwesung langsam, aber ununterbrochen in Salpetersäure bez. salpetersaure Salze über. Diese Salpeterbildung (Nitrificirung) im Boden auf Kosten von Ammoniaksalzen geht nach Untersuchungen von Schlössing und Müntz ebenfalls unter Mitwirkung organisirter Fermente (Bakterien) vor sich, denn durch Erhitzen des Bodens auf 100° oder durch Chloroformdämpfe wird dieser Process dauernd aufgehoben, während es gelingt, einen auf diese Weise unthätig gemachten Boden durch Beimischung einer humosen gewöhnlichen Erde wieder zur Nitrificirung zu bringen.

Alle Produkte der Verwesung sind Nahrungsmittel der grünen Pflanzen.

[2]) Combinirte Verwesung und Fäulniss bezeichnet man häufig mit dem Namen Vermoderung. In einer Mischung von Pflanzenfaser, Zucker und Eiweissstoffen können Alkohol-Gährung, Fäulniss und Verwesung gleichzeitig vor sich gehen, wie z. B. in Aepfeln und anderen Obstsorten.

diese winzigen Pilze einerseits sehr nützliche, ja unentbehrliche Geschöpfe, andererseits aber wieder unsere gefährlichsten Feinde, weil sie die Träger und Verbreiter der gefürchtetsten ansteckenden Krankheiten sind, und auch alle unsere Nahrungsmittel den Angriffen derselben unterliegen und bald dem Verderben anheimfallen.[1])

Die sog. Fäulniss des Holzes. Die Zersetzungserscheinungen des Holzes, welche man als Vermoderung und Fäulniss bezeichnet, kann man sowohl in kranken, lebenden Bäumen (Wurzel-, Stock-, Kern- oder Astfäule), als auch an gefälltem schon verarbeitetem Nutzholze beobachten.

Als Vermoderung (Trockenfäule, Verstocken) bezeichnet man in der Regel jene Zersetzungen, welche bei gefälltem Holze an dumpfigen, nicht luftigen Räumen eintreten, wo das Austrocknen des Holzes gehemmt ist oder wo es unter günstigen Wärmeverhältnissen einer häufigen Anfeuchtung unterliegt, ohne dazwischen gut austrocknen zu können. In solchen Fällen nimmt das Holz in verhältnissmässig kurzer Zeit eine helle, beinahe weisse Farbe an (Weissfäule), wird mürbe und zerreiblich und zeigt an warmen Tagen oft starke Phosphorescenz.[2])

Unter Fäulniss des Holzes versteht man jene Zersetzungserscheinungen, welche bei grösserem Feuchtigkeitsgehalt des Holzes und bei unausgesetzter Befeuchtung desselben eintreten, demselben eine röthliche oder bräunliche Farbe ertheilen (Rothfäule) und die Festigkeit vermindern.

---

[1]) Bekanntlich werden auch die gefährlichsten epidemischen Krankheiten der Culturpflanzen (Kartoffelkrankheit, Traubenkrankheit, Brandkrankheit beim Getreide, Mutterkorn, Mehlthau etc.), dann viele Krankheiten der Waldbäume durch verschiedene parasitische, aber höhere organisirte Pilze verursacht. Weder Spaltpilze noch Sprosspilze kommen bei den Krankheiten der Pflanzen und bei den inneren Zersetzungsprocessen derselben in Frage. In erster Linie sind gewisse höhere Pilze die schlimmsten Feinde der Nadelholzwälder, die Rothbuche dagegen leistet nach bisherigen Erfahrungen diesen gefährlichen Parasiten den meisten Widerstand.

Wer sich über die durch Pilze bedingten Pflanzenkrankheiten weiter unterrichten will, findet Aufschluss in:

Sorauer, Handbuch der Pflanzenkrankheiten;
Jul. Kühn, die Krankheiten der Culturgewächse;
Frank, die Krankheiten der Pflanzen;
Rob. Hartig, die durch Pilze erzeugten Krankheiten der Waldbäume;
M. Willkomm, die mikroskopischen Feinde des Waldes.

[2]) Das Leuchten faulen Holzes wird ebenfalls von gewissen Pilzen und zwar von Hyphomyceten veranlasst. Feuchtigkeit und Berührung mit der atmosphärischen Luft sind die Hauptbedingungen für die Phosphorescenz; dieses Phänomen hört sogleich auf, wenn dem Holze die nöthige Feuchtigkeit entzogen oder der Pilz getödtet wird. Mycelfreie Holzstücke leuchten nicht.

Nach de Bary's, Willkomm's und R. Hartig's Untersuchungen[1]) werden diese Zerstörungen des Holzes durch Pilze hervorgerufen, aber durch viel höher entwickelte (mycelbildende) als die oben besprochenen Gährungs- und Fäulnisserscheinungen. Niemals konnten bis jetzt im zersetzten Holze Spaltpilze (Bakterien) oder Sprosspilze aufgefunden werden, dagegen treten als Holzzerstörer verschiedene Pilze aus der Gruppe der Hymenomyceten oder Hautpilze auf, und zwar hängt die Art der Holzfäulniss von der Pilzspecies ab, die dieselbe erzeugt oder vermittelt.

Gelangen Sporen dieser Pilze auf irgend eine Weise in das Holz, so entwickeln sich dieselben bei hinreichender Wärme und Feuchtigkeit auf Kosten der im Holzsafte enthaltenen geringen Mengen von Eiweissstoffen, Kohlenhydraten, Phosphaten und Kalisalzen, die ihnen zur Ernährung dienen. Die Mycelfäden der wuchernden Parasiten verbreiten sich dann schnell nach allen Richtungen, wachsen von einer Zelle zur andern, durchbohren die Wandungen der Holzzellen und bewirken so eine Zerstörung derselben.

Am stehenden, lebenden Baume treten Zersetzungen des Holzes besonders häufig im höheren Alter (bei zu hoher Umtriebszeit) ein. Deshalb liefern Bäume von mittleren Jahren im Allgemeinen das dauerhafteste Holz.

Der Angriff der Bäume geschieht entweder durch Anfliegen keimfähiger Pilzsporen an Astwunden oder Schälstellen des Wildes, an Krebsstellen und anderen Wunden des Stammes, oder durch Eindringen der Mycelfäden von den faulen Wurzeln aus. Unter günstigen Bedingungen entwickeln sich bald nach der Injicirung die Pilze unter Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Kohlensäure und veranlassen durch die chemischen Veränderungen des Zellinhaltes und durch die zerstörende Wirkung der eindringenden Mycelfäden auf die Zellwände eine Zersetzung des Holzes; dasselbe wird specifisch leichter, mehr oder weniger brüchig und zerreiblich, nimmt eine roth- oder gelbbraune Farbe an (Rothfäule) oder wird weiss und gelblich gefärbt (Weissfäule). Bei genügendem Luftzutritt geht das faule Holz später unter Vermittelung von Schimmelpilzen in Verwesung über, wobei es durch Oxydation und Abgabe von Kohlensäure und Wasser allmählich relativ kohlenstoffreicher und wasserstoffärmer wird und zuletzt in braune Humusstoffe zerfällt.

Da das Wachsthum und die Wucherung der Holzpilze nur dann stattfinden kann, wenn die Pilzsporen günstige Bedingungen für ihre Entwickelung vorfinden: hinreichende Wärme, Luft, ein gewisses Mass von Feuchtigkeit, genügende Mengen von Nährstoffen (Wasser, Eiweisskörper,

[1]) Willkomm, die mikroskopischen Feinde des Waldes. R. Hartig, die Zersetzungserscheinungen des Holzes. Berlin, Springer, 1878.

stickstofffreie Kohlenhydrate, Phosphate und Kalisalze), so können nicht alle Hölzer der Fäulniss und Vermoderung in gleichen Grade unterliegen. Dazu kommt, dass schwere dichte Hölzer mit stark verholzten Zellen im Allgemeinen der Zersetzung länger widerstehen als leichte Hölzer. Es müssen somit die äusseren Verhältnisse, dann der Grad der Verholzung, die Zusammensetzung des Holzes, insbesondere der grössere oder geringere Wasser- und Eiweissgehalt desselben, grossen Einfluss auf die schnellere oder langsamere Zersetzung desselben haben.[1]) Im vollkommen lufttrocknen Zustande in trockenen Räumen verwendet, zeichnen sich alle Holzarten durch sehr lange Dauer aus; in Berührung mit Feuchtigkeit widerstehen sie der Fäulniss und Vermoderung um so besser, je ärmer sie an Eiweissstoffen sind. Fast unzerstörbar ist das auf künstlichem Wege von allen Saftbestandtheilen (namentlich von Eiweissstoffen) befreite Holz.[2]) Junges Holz, zumal eiweissreiches Ast- und Reisigholz (Wellenholz) geht im frischen Zustande sehr bald in Zersetzung über; sehr leicht wird auch nicht entrindetes und ungespaltenes Holz zerstört, vor Allem die eiweissreichsten Theile desselben: das Cambium und die innersten Rindenschichten. Das eiweissreiche Buchenholz besitzt unter dem Einflusse von Feuchtigkeit geringere Dauer und wird vom Wurmfrasse stärker heimgesucht, als die anderen eiweissärmeren Holzarten. Das Kernholz ist im gefällten weit widerstandsfähiger, als das saftreichere Splintholz; im trockenen Zustande unterscheiden sich Splint- und Kernholz bezüglich ihrer Neigung zur Fäulniss nur wenig von einander, weil ihr Eiweissgehalt nicht wesentlich verschieden ist (S. 609). Schwere und dichte Hölzer sind stets haltbarer als leichtere Sorten derselben Holzart; harzreiches Nadelholz, namentlich Lärchen-, Kiefern- und Schwarzföhrenholz, ist sowohl gegen Fäulniss wie gegen Insekten (Wurmfrass) widerstandsfähiger, als das harzärmere Fichten- und Tannenholz, indem der Terpentin (Harz) die Vegetation der Pilze und die Weiterverbreitung des Pilzmycels erschwert und das Eindringen der Feuchtigkeit verhindert. Deshalb besitzen die leichten harzreichen Nadelhölzer grössere Dauer als manche schwere Hölzer, wie Buche, Birke, Ahorn u. s. w. Auch der Gerbstoffgehalt des Holzes wirkt unter Um-

---

[1]) Die Eiweissstoffe des Holzsaftes bilden auch die Hauptveranlassung zur Zerstörung des Holzes durch Wurmfrass, indem dieselben den Insekten zur Ernährung dienen. Die meiste Nahrung finden die Kerfe zwischen Holz und Rinde (im eiweissreichen Cambium).

[2]) Mit Wasser ausgekochte Holzspäne faulen mit Wasser befeuchtet nicht, sondern zersetzen sich erst, nachdem man sie mit der durch Auskochen der Holzspähne erhaltenen Flüssigkeit übergossen hat.

ständen günstig, weil er die Eiweissstoffe unlöslich macht. Das gerbstoffreiche Eichenholz ist bekanntlich das dauerhafteste Nutzholz.[1])

Auch die Standortsverhältnisse sind von Einfluss auf die Dauer des Holzes: im kälteren Klima (Nord-Europas) und in den Hochalpen erwachsenes dichteres und specifisch schwereres Holz ist dauerhafter als leichteres Holz (einer und derselben Holzart) aus wärmeren Gegenden und Tieflagen; das in mildem Klima (im Süden Europas) gewachsene specifisch schwerere Eichenholz ist widerstandsfähiger, als das aus dem Norden stammende leichtere Holz; armer Boden erzeugt dauerhafteres Holz als sehr frischer, an Nährstoffen reicher Boden, der die Eiweissproduktion begünstigt. Im freien Stande oder in lichter (räumiger) Stellung unter vollem Einfluss des Lichtes erwachsenes Holz widersteht der Fäulniss mehr, als das im vollen Schlusse erzogene, weniger stark verholzte Holz. Das im Winter gefällte Holz ist im Allgemeinen von längerer Dauer als das im Sommer geschlagene, eiweissreichere Holz.

Warme und feuchte Luft begünstigt die Entwickelung der schädlichen Holzpilze sehr; in dumpfigen, dem Luftzuge nicht zugänglichen Räumen (in Kellern, Ställen, unterirdischen Gewölben, Bergwerken etc.) wird deshalb Holz rasch zerstört; ebenso geht es in warmem, lockerem, bald feuchtem, bald trockenem Boden schneller zu Grunde, als in schwerem, beständig feuchtem Thonboden mit geringerem Luftwechsel; am schnellsten unterliegt es der Fäulniss, wenn es sich theils im Boden, theils an der Luft befindet und einem öfteren Wechsel von Trockniss und Feuchtigkeit ausgesetzt ist. Dadurch erklärt sich, warum Pfähle, Säulen, Holzzäune, Eisenbahnschwellen etc. so bald morsch werden und durch neue ersetzt werden müssen. Beständig unter schwach bewegtem Wasser hält sich Holz oft Jahrhunderte lang ganz unverändert, weil in diesem Falle die Pilzbildung gehemmt ist. Am besten eignet sich zu Wasserbauten Eichenholz, harzreiches Lärchen- und Kiefernholz, auch Erlenholz.

Mittel gegen Gährung, Fäulniss und Verwesung.

Nachdem durch die wissenschaftlichen Forschungen festgestellt ist, dass die unter günstigen Bedingungen anscheinend von selbst eintretende Zersetzung organischer Stoffe durch mikroskopisch kleine Pilze hervorgerufen wird, müssen die Mittel, welche dagegen in Anwendung gebracht werden, darauf gerichtet sein, entweder

[1]) In lebenden Eichen- und Nadelbäumen scheinen die Gerbsäure und das Harz den conservirenden Charakter nicht in dem Grade zu haben, wie im gefällten Nutzholze, denn gerade die gerbstoffreichste Holzart, die Eiche, ist jene, welche am stehenden Stamme am meisten von Fäulniss heimgesucht ist. Bei Nadelhölzern widerstehen jedoch die harzerfüllten Räume der Zersetzung länger, als das übrige Holz.

1. die vorhandenen niederen Organismen und deren Keime durch höhere Temperatur (Siedehitze oder besser durch Erhitzen bis auf 112 ° C.) zu tödten und den Zutritt neuer Keime durch Luftabschluss zu verhindern, oder sie
2. durch Entziehung der zu ihrer Entwickelung und Vermehrung nöthigen Bedingungen unschädlich zu machen. Fehlt nur eine Bedingung, so ist die Lebensthätigkeit der Fermentpilze verzögert oder ganz aufgehoben.

Vor Allen ist für die Entwickelung derselben ein bestimmter Feuchtigkeitsgrad nothwendig; ausserdem brauchen sie zu ihrem Wachsthum einen gewissen Wärmegrad (4 bis 40 °)[1]), die zu ihrer Ernährung erforderlichen Eiweisskörper, stickstofffreie organische Substanzen und einige Mineralsalze, namentlich Phosphate und Kalisalze. Andauernd schlechte Ernährung vernichtet die Spaltpilze.

Eine Vernichtung oder Verzögerung der Lebensthätigkeit der niederen Organismen kann daher geschehen:

a. durch Tödtung derselben bei höherer Temperatur (110—120 °),
b. durch ganze oder theilweise Wasserentziehung (Austrocknen, Eindampfen von Flüssigkeiten zur Extraktconsistenz),
c. durch Anwendung niederer Temperatur (Frost, Eis),
d. durch Zusatz solcher Stoffe, welche nicht zu ihrer Ernährung dienen können oder giftig wirken, also die Lebensthätigkeit der vorhandenen Fermentpilze vernichten und ihre Entwickelung und Vermehrung verhindern. Solche Stoffe nennt man antiseptische, gährungs- oder fäulnisswidrige, auch Desinfectionsmittel. Es gehören dazu: Alkohol, Essig, Holzessigsäure (zur Conservirung von Holz), Kochsalz- und Salpeterlösung, Alaun, Borax, Metallsalze (Eisenvitriol, Kupfervitriol, Chlorzink, Sublimat oder Quecksilberchlorid), Arsenik (zur Conservation von ausgestopften Thieren), Chlorgas und Chlorkalk, Kreosot (Theer), Carbolsäure (S. 381), schweflige Säure (Dämpfe verbrannten Schwefels), übermangansaures Kali, Salicylsäure (S. 398), Benzoësäure (S. 394), Thymol (S. 385) Schwefelkohlenstoff (S. 307), xanthogensaures Kalium (S. 309) u. a. Die Zahl der

[1]) Am günstigsten sind Temperaturgrade, welche der Körperwärme des Menschen am nächsten liegen. Bei beträchtlich niederer Temperatur vermindert sich ihre Lebensthätigkeit mehr und mehr, in der Nähe des Gefrierpunktes des Wassers ist sie sehr schwach und unterhalb desselben (bei Frost) tritt ein Stillstand derselben ein, ohne die Keime zu tödten. Sobald die Temperatur wieder über 0 ° steigt, beginnt ihre Thätigkeit auf's Neue.

antiseptischen Stoffe ist demnach eine ziemlich bedeutende; ihre Auswahl muss dem Zweck und den örtlichen Bedürfnissen angepasst werden.

Ohne in die Details einzugehen, wollen wir im Nachstehenden die wichtigsten Conservirungs- und Desinfectionsmethoden kurz besprechen.

Conservirung der Nahrungsmittel.

1. Methoden, welche auf der Tödtung der vorhandenen Pilzkeime durch Erhitzen über 100° beruhen.

Von diesem Verfahren macht man Gebrauch, wenn es sich um die Herstellung dauernder Conserven für die Verproviantirung von Armeen, Schiffen, Festungen oder um die Conservirung von Nahrungsmitteln für den Markt handelt.

Diese Methode, welche ursprünglich von Appert angegeben wurde, beruht darauf, dass die zu conservirenden Substanzen in Blechbüchsen oder Glasgefässen eingeschlossen, einige Stunden einer Temperatur über 110° (in einem Bade von Salzwasser) ausgesetzt werden und, um den Zutritt der Luft mit den in ihr enthaltenen Bakterienkeimen vollständig auszuschliessen, unmittelbar nach dem Erhitzen luftdicht verschlossen werden (durch Verlöthen der Metallgefässe oder durch Verschliessen der Glasgefässe mit Pergamentpapier, Stanniol u. s. w.)

Fleisch, Gemüse, condensirte Milch etc. halten sich viele Jahre unverändert und frisch, wenn man sie mit den gewöhnlichen Zuthaten nahezu fertig kocht, in Blechbüchsen bringt, sodann einen Deckel hermetisch so auflöthet, dass eine kleine Oeffnung in demselben frei bleibt, die Büchsen hierauf im Dampfbade etwa eine Stunde lang erhitzt, wodurch Wasserdampf und die im Innern der Büchse vorhandene Luft durch die Oeffnung im Deckel entweicht. Hierauf verlöthet man die Oeffnung im Deckel, erhitzt noch einmal in einem Wasserbade, in welchem man durch Eintragen von Kochsalz die Temperatur auf 100° bis 110° steigert, und lässt dann langsam erkalten (verbesserte Appert'sche Conservirungsmethode).

Auf diese Weise werden conservirt: alle Arten von Fleischconserven der Armee und Marine (Büchsenfleisch), dann Gemüse, Obst und Milch, letztere durch Abkochen und luftdichten Verschluss.

Luftabschluss und Abhaltung der in der Luft vorhandenen Fermentkeime bezwecken ferner: Das Einschmelzen von Fleisch in Fett oder das Bedecken von Obstsäften mit einer Fettschicht; das Tränken der Eierschalen mit Fett oder Paraffin, und das Einlegen der Eier in Kalkwasser.

Zur Tödtung der Hefepilze ist eine Temperatur von 60° C. ausreichend. Biere, Weine, die für den überseeischen Transport bestimmt sind, werden eine Stunde hindurch dieser Temperatur ausgesetzt, wodurch sie eine fast unbegrenzte Haltbarkeit erhalten (sog. Pasteurisiren).

2. Methoden, welche auf ganze oder theilweise Wasserentziehung sich gründen.

Möglichst gutes Trocknen wendet man zur Conservirung von Cerealien,

Hülsenfrüchten und anderen Samen, von Holz, Arzneikräutern, Obst (Dörren) und Gemüse an. Vollständig trockenes Fleisch, getrocknete Fische (Stockfische), eingetrocknetes Blut, Eiweiss, getrocknete Thierhäute, getrocknete Pflanzen lassen sich an einem trocknen Orte beliebig lange aufbewahren.

Auch das Auslassen der Butter (Schmalzbereitung), wobei dieselbe so lange erhitzt wird, bis das Wasser entfernt und die Proteïnkörper zerstört sind, ist eine Conservirungsmethode, welche hierher gehört.

Auf eine theilweise Verminderung des Wassergehaltes ist zurückzuführen: Die Conservirung des Fleischextraktes, wobei auch alle Eiweisskörper entfernt werden; die Bereitung eingekochter Früchte unter Zusatz von Zucker; die fabrikmässige Bereitung von condensirter Milch oder von Milchextrakt durch Eindampfen der frischen Milch in Vacuumpfannen unter Zusatz von Rohrzucker; das Räuchern von Fleisch und Fischen, wobei zugleich auch antiseptische Stoffe (Kreosot und Holzessig) aus dem Holzrauch in das Fleisch eindringen und fäulnisswidrig wirken.[1])

3. Methoden, welche auf der Anwendung von Kälte (Frost, Eis, kalter Luft) beruhen.

Kälte ist das vorzüglichste Mittel, um Fäulniss und Verwesung zu hindern und die Nahrungsmittel unverändert zu erhalten. Es ist dabei aber zu berücksichtigen, dass Frost die Fermentkeime nicht tödtet, sondern nur ihre Lebensthätigkeit so lange unterbricht, als die niederen Temperaturgrade einwirken. Nach dem Eintritte höherer Temperatur beginnt ihre Thätigkeit sofort wieder, und thierische oder pflanzliche Stoffe (Fleisch, Obst etc.) gehen dann noch viel schneller in Fäulniss über, als im normalen Zustande.

Der Eisverbrauch in Gasthäusern, Haushaltungen, Schlachthäusern, Metzgereien zur Erhaltung von Lebensmitteln aller Art (Fleischwaaren, Fische, Wildpret etc.) ist bekanntlich ein sehr grosser; in Bierbrauereien dient Eis zur Kühlung der Lagerkeller und zur Conservirung des Biers, in Molkereien zur Conservirung der Milch.

Die gegenwärtige bedeutende Einfuhr von geschlachtetem und frischem Fleisch aus Amerika und Australien nach Europa ist nur dadurch möglich, dass auf den Transportschiffen mittelst einer Eismaschine kalte Luft erzeugt wird, welche zur Ventilation der Schiffsräume dient, in welchen das Fleisch aufgehängt ist.

4. Methoden, welche auf die Anwendung sog. antiseptischer Stoffe sich gründen.

---

[1]) Frisches Fleisch enthält ca. 75 %, geräuchertes nur 45—50 % Wasser.

Beim Aufbewahren anatomischer Präparate macht man von der conservirenden Eigenschaft des Alkohols Gebrauch; beim Einpökeln des Fleisches, beim Einmachen des Sauerkrautes, beim Einsalzen von Fischen (Häringen), Gemüsen (Salzgurken) und Futterstoffen wirkt das Kochsalz als Antisepticum, indem es den genannten Körpern Wasser entzieht und sich eine concentrirte Salzlösung (Salzlake) bildet, in welcher die Fäulnisspilze nicht leben können. Auch bei dem in England und Norddeutschland gebräuchlichen Salzen der Butter wirkt Kochsalz als Conservirungsmittel. Obst und Früchte umgibt man oft mit alkoholischen Flüssigkeiten oder mit Glycerin, in welchen sich die Spaltpilze nicht entwickeln können. Frisches Fleisch legt man im Sommer behufs Conservirung in Essig, den man auch zur Aufbewahrung von Gurken etc. benuzt. Die Anwendung von Salicylsäure zur Conservirung von Nahrungsmitteln wurde schon früher (S. 399) besprochen. Legt man bereits riechendes Fleisch etwa eine Stunde in Salicylsäurelösung (auf 1 l Wasser etwa 1 g Säure) und wäscht es dann gut ab, so ist es wieder geniessbar; Eier etwa eine Viertelstunde lang in eine solche Lösung eingelegt, an der Luft getrocknet und auf Eierbretter gestellt, halten sich Monate lang frisch; Kuhmilch mit 0.04—0.05 % trockner Salicylsäure vermischt, kommt 36 Stunden später zum Gerinnen als sonst. Auch wässerige Thymollösung ($^1/_{10}$ procentiges Thymolwasser) ist ein gutes, gährungs- und fäulnisshemmendes Conservirungsmittel (S. 385).

Conservirung thierischer und vegetabilischer Leichen. Wickersheimer, Präparator der anatomisch-zootomischen Sammlung in Berlin, hat vor einigen Jahren ein Verfahren erfunden, durch welches es ermöglicht ist, die Leichen von Menschen, Thieren und Pflanzen so vollkommen zu erhalten, dass ihre ursprüngliche Form, Farbe und Biegsamkeit völlig gewahrt bleibt. Danach werden die zu conservirenden Leichen mit einer Flüssigkeit getränkt und imprägnirt, welche folgendermassen zusammengesetzt ist: In 3 l kochenden Wassers werden 100 g Alaun, 25 g Kochsalz, 12 g Salpeter, 60 g Potasche und 10 g arsenige Säure aufgelöst. Die Lösung lässt man abkühlen und filtriren. Zu 10 l der neutralen, farblosen Flüssigkeit werden 4 l Glycerin und 1 l Methylalkohol gesetzt. Je nach der Natur der zu behandelnden Körper und nach dem Zwecke, den man im Auge hat, operirt man in anderer Weise. Sollen Präparate, Thiere etc. längere Zeit aufbewahrt werden, so legt man sie 6 bis 12 Tage in die Conservirungs-Flüssigkeit und trocknet sie an der Luft. Hohlorgane, wie Lungen, Därme etc. werden vor der Einlage in die Conservirungs-Flüssigkeit erst mit derselben gefüllt. Nach dem Herausnehmen und Ausgiessen ihres Inhalts werden sie getrocknet, wobei es rathsam ist, sie aufzublasen. Kleinere Thiere, wie Eidechsen, Frösche etc., bei denen es darauf ankommt, die Farbe zu erhalten, werden nicht getrocknet, sondern in der Flüssigkeit aufbewahrt. Einzubalsamirende Leichen werden zunächst injicirt und darauf mehrere Tage in die Conservirungs-Flüssigkeit gelegt, worauf sie abgerieben und getrocknet werden. Sodann hüllt man dieselben in ein mit genannter Flüssigkeit

befeuchtetes Leinen- oder Wachstuch ein und bewahrt sie in luftdicht schliessenden Gefässen auf. Sollen hingegen Leichen, um zu wissenschaftlichen Zwecken zu dienen, nur einige Zeit liegen, so genügt es, in dieselben $1^1/_2$ l (bei zweijährigen Kindern) bis 5 l (bei Erwachsenen) zu injiciren. Beim Einschneiden erscheint dann das Muskelfleisch selbst nach Jahren ganz wie bei frischen Leichen. Selbstverständiich haben derartig behandelte Leichen nicht den geringsten üblen Geruch.

Desinfectionsmittel gegen epidemische Krankheiten. Den Keimen jener mikroskopischen Organismen (Bakterien), welche unser Leben gefährden, stehen wir nicht ganz hilflos gegenüber, indem wir im Stande sind, durch geeignete Desinfectionsmittel dieselben zu tödten oder unschädlich zu machen. Den besten Erfolg wird die Desinfection haben, wenn die Krankheitskeime gleich bei ihrem ersten Auftreten vernichtet werden, um die Ausbreitung ansteckender Krankheiten möglichst zu beschränken. Hat die Epidemie bereits stark um sich gegriffen, so können wir durch Desinfection an einzelnen Orten höchstens mildernd einwirken. Die Gefahr der Ansteckung bleibt so lange bestehen, als noch Keime in der Nähe des Menschen, an seinen Gebrauchsgegenständen, in seinen Wohnräumen etc. lebensfähig vorhanden sind.

Am besten verwendet man bei Epidemien folgende Desinfectionsmittel:

a. Zum Reinigen des Körpers Waschungen mit Lösungen von Carbolsäure (1 : 100) oder mit Salicylsäurelösung.

b. Die Desinfection der Wäsche, Kleider etc. geschieht entweder durch Erwärmen auf 100—110° oder durch Einwirkung von Wasserdämpfen. Auch Einlegen in Carbolsäurewasser, in Chlorkalkwasser, oder Räucherungen mit schwefliger Säure (Dämpfen verbrannten Schwefels) sind sehr zu empfehlen.

c. Zur Reinigung der Luft in Krankenzimmern werden frisch ausgeglühte und erkaltete Kohlenstückchen in Becken aufgestellt, oder es werden Läppchen aufgehängt, welche mit etwas Lavendel- oder Terpentinöl, mit Kölnischem Wasser etc. befeuchtet werden. Wirksamer ist eine passende Ventilation. Vor Allem ist in Krankenzimmern die peinlichste Reinlichkeit und die augenblickliche Beseitigung beschmutzter Wäsche u. dgl. erforderlich. Ausserdem empfiehlt es sich, in flachen Schalen Carbolsäurepulver aufzustellen (10 Thle. reine Carbolsäure mit 90 Thln. Sägespänen vermischt). Zur Desinficirung der Wände, Decken und des Bodens in Zimmern werden dieselben entweder mit einer Lösung von Chlorkalk oder mit Carbolsäurewasser (1 Thl. Carbolsäure, 50 Thl. Wasser) benetzt und gründlich gewaschen, oder es wird im geschlossenen Zimmer Schwefel abgebrannt und gleichzeitig etwas Wasser verdampft. Schweflige Säure für sich genügt bei trockener Luft nicht. Nach dem Schwefeln wird das Zimmer tüchtig gelüftet.

d. Bei der Desinfection von Wunden hat sich Salicylsäurelösuug, noch mehr Phenolwasser (1 : 100) bewährt. Man wäscht nicht nur die Wunden damit aus, sondern tränkt damit auch das Verbandmaterial. Häufig wird auch übermangansaures Kalium angewendet.

Zur Desinfection der Leichen werden diese mit Phenolwasser gewaschen und in damit getränkte Tücher gehüllt.

c. Das beste Desinfectionsmittel für Excremente in Aborten ist ebenfalls Phenol- oder Carbolsäurelösung, welche schon bei sehr grosser Verdünnung die niederen Organismen tödtet und jede Fäulniss unterdrückt. Sie wird theils für sich, theils mit Kalk, Eisenvitriol[1]), Torf etc. gemischt angewendet und hat sich stets auf's Beste bewährt. Pissoirs hält man am leichtesten durch einen fortwährenden Wasserstrahl rein, sonst sind sie täglich mit Carbolsäurewasser (1 : 100) zu spülen.

Ein besonderes Augenmerk hat man darauf zu richten, dass Excremente und Erbrochenes von Kranken möglichst bald nach der Entleerung desinficirt und beseitigt werden.

Conservirung von Bauhölzern. Schon oben wurde erwähnt, dass die Zersetzungen des Holzes durch Pilze hervorgerufen werden, welche zu ihrer Entwickelung Wasser, Eiweissstoffe, stickstofffreie organische Saftbestandtheile und einige Minersalze bedürfen. Alle Mittel, welche man anwendet, um die Dauer des Nutzholzes zu erhöhen, müssen deshalb darauf hinausgehen, das Wasser und die Eiweissstoffe möglichst zu entfernen oder letztere durch chemische Mittel so zu verändern, dass sie den Pilzen und Insekten nicht mehr zur Ernährung dienen können.

Die Mittel, welche zur Conservirung von Nutzholz in Anwendung kommen, sind daher:

1. Austrocknen des Holzes. In der Regel geschieht dieses durch Entrinden des Stammes unmittelbar nach der Fällung und Zerschneiden desselben in Abschnitte, die man an luftigen, trocknen Plätzen, wenn nöthig auf trockenen Unterlagen liegen lässt, bis sie gehörig ausgetrocknet sind.

Für gewisse Zwecke kann Holz auch durch künstliches Erwärmen in Dörröfen getrocknet werden, wobei es direkt vom Rauch umspült wird, dessen Bestandtheile (Kreosot, Holzessig) zugleich antiseptisch wirken.

Eine theilweise Austrocknung erfolgt auch beim oberflächlichen Ankohlen des Holzes, wobei zugleich die der verkohlten Masse zunächst liegenden Holzschichten mit den antiseptischen Bestandtheilen des Rauches getränkt werden; die Kohle erschwert das Eindringen der Feuchtigkeit. Man wendet dieses Conservirungsmittel öfter bei in den Boden kommenden

---

[1]) Eisenvitriollösung allein ist ungenügend; am besten ist eine Mischung von 3 bis 5 kg Eisenvitriol und 1 kg Phenol (Carbolsäure) mit etwa 25 l Wasser. Der Eisenvitriol macht Aborte durch Bindung des Schwefelammoniums und kohlensauren Ammoniaks geruchlos. Als sehr wirksam hat sich zur Desinfection von Abtrittgruben auch ein Gemenge von Sand, Erde oder Sägemehl mit 5 bis 10 % Steinkohlentheer bewährt.

Der früher zur Desinfection der Aborte so vielfach verwendete Chlorkalk ist wirkungslos, wenn er nicht in grosser Menge benutzt wird.

Holzpfählen (Telegraphenstangen, Pfählen, Geländer, Weinstocken etc.) an, doch hat es nur geringen Erfolg.

Hat trockenes Holz an einem feuchten Orte zu liegen, oder ist es den Witterungseinflüssen ausgesetzt, wie bei Brücken, Barrieren u. s. w., so muss es nach dem Trocknen noch mit Substanzen überzogen werden, welche das Eindringen von atmosphärischer Feuchtigkeit in das Innere desselben abhalten; man verwendet dazu Oelfarbenanstriche, Leinölfirniss, Holz- und Steinkohlentheer.[1]) Selbstverständlich nützt dieser Ueberzug nur dann, wenn das Holz vorher vollständig ausgetrocknet ist; geschieht der Anstrich zu früh, so wirkt er schädlich, weil er das nachherige Austrocknen des Holzes verhindert, dadurch im Innern die Fäulniss begünstigt und ein früheres Verderben des Holzes herbeiführt. Man lasse die verbauten Hölzer, je nach der Holzart, etwa 2 bis 4 Jahre ohne Anstrich und versehe sie erst dann mit einer Schutzdecke.

2. Entfernung der eiweisshaltigen Saftbestandtheile durch Auslaugen des Holzes mit kochendem Wasser oder besser durch Behandeln mit Wasserdämpfen in einem dicht zu verschliessenden Kasten, in den man Wasserdampf eintreten lässt. Selbst durch das Dämpfen wird aber nur eine oberflächliche Auslaugung der betreffenden Holzstücke erreicht, weshalb diese Methode nur sehr beschränkte Anwendung findet.

3. Sehr häufig geschieht die Conservirung des Holzes durch Imprägniren mit Substanzen, welche fäulnisswidrig wirken oder sich mit den Saftbestandtheilen (Eiweisskörpern) verbinden und diese so verändern, dass sie den Pilzen nicht mehr zur Ernährung dienen können. Auch wirken diese Stoffe dadurch günstig, dass sie das Holz weniger hygroskopisch und wasserundurchdringlicher machen.

Es wurden schon zahlreiche Stoffe zum Imprägniren empfohlen: Kochsalz[2]), Borax, Alaun, Eisenvitriol, holzessigsaures Eisen, Chlorzink, Kupfervitriol, Quecksilberchlorid (Sublimat), Theerdämpfe, Kreosot, Steinkohlentheeröle u. a.

Ausgedehnte Anwendung zur Conservirung von Bahnschwellen, Telegraphenstangen, Grubenholz u. dgl. finden gelöster Kupfervitriol, Carbolsäure, Kreosot oder Theeröle, holzessigsaures Eisen, Chlorzink und das sehr giftige Quecksilberchlorid (Sublimat). Das letzte Imprägnationsmittel wurde

---

[1]) Holztheer soll nach Erfahrungen der Ingenieure besser als Steinkohlentheer sein, weil er leichter in das Holz eindringt und von längerer Wirkung ist.

[2]) In Salzbergwerken, wo das zur Verzimmerung verwendete Holz durch stete Einwirkung von Soole nach und nach mit Kochsalz getränkt wird, ist dasselbe von sehr langer Dauer; ebenso widerstehen die zu Soolenleitungen verwendeten hölzernen Röhren der Fäulniss viele Jahre.

(1832) von dem Engländer Kyan empfohlen und nach ihm wird das Imprägniren mit diesem Salze Kyanisiren genannt. Quecksilberchlorid ist zwar ein vorzügliches Imprägnationsmittel, findet aber seiner giftigen Eigenschaften und seiner Kostspieligkeit wegen nur beschränkte Anwendung; man verwendete es namentlich in Baden zur Conservirung der Bahnschwellen, theilweise auch in Bayern.

Um die Imprägnirungsflüssigkeiten in das Innere des Holzes zu bringen, werden sehr dünne Hölzer mehrere Stunden in die Imprägnirungsflüssigkeit gelegt, oder es wird durch Einleiten von Wasserdampf die Flüssigkeit zum Kochen gebracht. In beiden Fällen ist die Imprägnirung eine sehr unvollkommene. Eine bessere Methode rührt von Boucherie (1839) her, nach welcher die Imprägnirungsflüssigkeit (Kupfervitriollösung) durch hydrostatischen Druck in das Holz gepresst wird. Zu diesem Zweck werden die frisch geschlagenen, mit Rinde versehenen Stämme an den beiden Hirnenden gerade abgeschnitten, dann auf eine Unterlage etwas schräg gelegt und an der oberen Hirnfläche mit einer luftdichten Kappe versehen, in welche eine mit dem Reservoir der Imprägnirungsflüssigkeit in Verbindung stehende Röhrenleitung mündet. Die Imprägnirflüssigkeit, welche in einem Reservoir sich befindet, das auf einem etwa 10 m hohen Gerüste steht, wirkt mit einem Druck von ungefähr einer Atmosphäre auf die obere Hirnfläche ein, wodurch die Imprägnirflüssigkeit eintritt und den Baumsaft allmählich verdrängt, der am Zopfende ausfliesst.

Man ist aber auch nach dieser Imprägnirungsmethode nicht im Stande, den gesammten Saft vollständig aus dem Holze zu verdrängen und das Holz mit der wässerigen Metalllösung vollständig zu durchtränken; es wird vorzugsweise nur der Splint getränkt, das Kernholz dagegen fast unberührt gelassen. Durch Bestreichen der Stirnfläche des imprägnirten Holzes mit Ferrocyankalium (Blutlaugensalzlösung) kann man leicht prüfen, wie weit die Kupfervitriollösung eingedrungen ist: alle imprägnirten Holztheile werden dadurch braun gefärbt, die nicht imprägnirten bleiben unverändert. Kyanisirtes Holz wird durch Bestreichen mit Jodkaliumlösung roth.

Von der Kupfervitrioltränkung machten die Bahnverwaltungen in Frankreich, Oesterreich und Bayern häufigen Gebrauch.

Die vollständigste Durchtränkung der Hölzer wird durch Anwendung von Hochdruck (pneumatisches Verfahren) erzielt. Die zu imprägnirenden Hölzer werden vorerst getrocknet und gedämpft, dann in einen hermetisch verschlossenen metallenen Kessel gebracht, mittelst einer Luftpumpe die Luft aus dem Kessel und aus den Hohlräumen des Holzes möglichst ausgesogen und in den luftverdünnten Raum (Vacuum) die Imprägnirflüssigkeit (Chlorzink, holzessigsaures Eisen, Theeröle oder Kreosotöle) unter einem Druck von 10 Atmosphären (mittelst einer Druckpumpe) eingelassen und in das Holz hineingepresst. Diese Methode kann nicht genug empfohlen werden; denn die damit erzielten Erfolge sind sehr günstig. Besonders geeignet ist dieses von einem Engländer (Bréant) empfohlene und später von Burnett, Payen u. a. in die Praxis eingeführte Verfahren für Brückenbalken, Bohlenbeschläge, Geländer, Barrièren, Eisenbahnschwellen u. s. w. Es wird jetzt von vielen Bahnverwaltungen in Anwendung gebracht. Die Kosten

des Imprägnirens stellen sich je nach der Holzart pro Cubikmeter annähernd auf $4^1/_2$ Mark.

Kürzlich hat sich der Fabrikant J. D. Franck aus Exten ein Imprägnirverfahren patentiren lassen, das für die Holzwaaren-Industrie von grosser Bedeutung zu sein scheint, denn die nach dem Franck'schen Verfahren präparirten Hölzer gewinnen sehr an Ansehen, sind entschieden härter und fester, schöner an Farbe, nehmen eine weit bessere Politur an und sind früher zu verwenden, wie nicht imprägnirte Hölzer gleicher Qualität. Unsere einheimischen Hölzer werden durch dieses Verfahren den importirten fremden Holzsorten sehr ähnlich. Besonders sollen sich diese imprägnirten Hölzer für Fussböden bewährt haben.

Das Verfahren, welches sich für alle einheimischen Holzarten anwenden lässt, besteht darin, dass man dieselben in eisernen Pfannen oder Kesseln 2 bis 4 Tage mit der Imprägnationsflüssigkeit kocht und nach erfolgter Abkühlung wie gewöhnlich zum Trocknen aufstellt. Die so zubereiteten Hölzer sollen auch der Fäulniss, dem Wurmfrass und dem Schwamm im hohen Grade widerstehen. Der Preis stellt sich pro Quadratmeter 25 mm starken Holzes auf 50—60 Pf.[1])

In neuerer Zeit wird Holz auch mit Kalk imprägnirt, wodurch es beträchtlich an Dauer und Härte gewinnen soll. Man schichtet das zu imprägnirende Holz in einem entsprechend grossen Behälter auf und gibt neben alle Lagen gebrannten Kalk, welcher allmählich mit Wasser gelöscht wird. Grubenholz bleibt etwa eine Woche darin liegen.

Um Hölzer zu Resonanzböden gegen wechselnde Temperatureinflüsse widerstandsfähig zu machen, benutzt C. René, Pianoforte-Fabrikant in Stettin, die Wirkung des mittelst des Inductionsstromes erzeugten ozonisirten Sauerstoffgases. Veranlassung zur Vornahme von Versuchen mit Sauerstoffgas gab die bekannte Thatsache, dass Holz, welches jahrelang den Einwirkungen der Luft ausgesetzt war, sich ungleich besser für den Instrumentenbau eignet, als das gleich nach vollständiger Trockniss in Gebrauch genommene.[2]) Durch die Behandlung mit Sauerstoff soll das Holz eine bedeutend erhöhte Resonanzfähigkeit bekommen; die aus so präparirten Hölzern hergestellten Instrumente (Klaviere) erhalten einen besonders schönen Ton, der selbst nach jahrelangem Gebrauch des Instrumentes nicht an Fülle einbüsst, sondern wie der Ton der Geigen der alten italienischen Meister immer schöner wird.

Die für den Export nach den Tropenländern bestimmten Instrumente, bei denen es ganz besonders auf Widerstandsfähigkeit gegen Temperatur und Witterungswechsel ankommt, werden schon seit Jahren aus präparirtem Resonanzholz angefertigt. Das René'sche Verfahren ahmt gewissermassen das Altwerden des Holzes künstlich nach; es wird dadurch härter und erhält erhöhte Resonanzfähigkeit.

---

[1]) Die Gebrüder Plöger und Fiedeler in Hannover, dann C. Walter & Comp. in Augsburg haben eine Imprägnirungsanstalt nach dem Franck'schen Verfahren in's Leben gerufen und präpariren die Hölzer für die verschiedensten Zwecke der Holzindustrie, sowie für Bauzwecke. (Hannov. Wochenbl. f. Handel u. Gewerbe, 1880, S. 338.)

[2]) Je länger gleichmässig gewachsenes Fichten- und Ahornholz an trockener Luft liegt, desto besser eignet es sich bekanntlich zur Fabrikation von Instrumenten. Bei ordinären und mittelfeinen Instrumenten kommen diese Hölzer gewöhnlich schon mit 5 Jahren in Verwendung, bei feinen viel später.

Dritter Abschnitt.

Die anorganischen oder Mineral-Bestandtheile der Pflanzen.

Vorkommen der Mineralstoffe in den Pflanzen.

Der sauer reagirende Saft der Holzpflanzen und aller anderen Gewächse, welcher in den Zellen das Protoplasma, den Zellkern und die Chlorophyllkörner durchtränkt, enthält neben Wasser und gelösten oder suspendirten organischen Stoffen (Eiweisskörpern, Zucker, organischen Säuren, Pektinkörpern, Fetttröpfchen, Stärkekörnern etc.) stets eine gewisse Menge gelöster Mineralsalze, welche durch die Wurzeln dem Boden entzogen werden. Nur einzelne Salze, wie oxalsaurer Kalk finden ich im krystallissirten Zustand ausgeschieden, wieder andere, wie Kalk und Kieselsäure sind in die Zellmembranen eingelagert und verändern die chemische und physikalische Beschaffenheit der Zellwände.

Verbrennt man Pflanzen oder einzelne Theile derselben (Blätter, Holz, Stengel, Samen), so bleibt ein unverbrennlicher Rückstand zurück, den man Asche nennt. Man findet aber in der Asche nicht sämmtliche anorganische Salze, welche die Pflanzen während ihres Wachsthums dem Boden entzogen haben, weil ein kleiner Theil derselben (die Ammoniak- und salpetersauren Salze) beim Verbrennen zersetzt und verflüchtigt werden.

Die Asche enthält mithin nur die feuerbeständigen mineralischen Stoffe der Pflanzen, die beim Einäschern zum Theil auch verändert werden und im Pflanzenkörper häufig in einer andern Form vorkommen, als man sie in der Asche findet. So z. B. treten die beiden Metalle Kalium und Calcium in den Pflanzen zum grössten Theil in Verbindung mit organischen Säuren (Weinsäure, Oxalsäure, Aepfelsäure etc.) auf, während in der Pflanzen-

asche diese Metalle an Kohlensäure gebunden sind, die bei der Verbrennung aus den organischen Säuren durch Sauerstoffaufnahme gebildet wird und mit Kalium und Calcium verbunden (in Form von Carbonaten) in der Asche zurückbleibt. Ebenso gehen salpetersaure Salze beim Glühen mit Kohle in kohlensaure Salze über, und schwefelsaure Salze werden durch die reducirende Wirkung der Kohle leicht in Schwefelmetalle umgewandelt. [1]) Umgekehrt wird der Schwefel, welcher einen integrirenden Bestandtheil der Eiweisskörper bildet, bei der Einäscherung oxydirt und findet sich in der Asche als schwefelsaures Salz, oder wenn die Kohle reducirend wirkte, als Schwefelmetall. Die Schwefelsäure, welche wir in den Pflanzenaschen finden, stammt somit zum Theil von der Oxydation der schwefelhaltigen Eiweissstoffe, die beim Einäschern zerstört wurden.

Bei zu starkem Glühen der Asche können auch Verluste dadurch eintreten, dass ein Theil der Chlormetalle sich verflüchtigt, oder dass vorhandener kohlensaurer Kalk Kohlensäure abgibt und sich in Aetzkalk verwandelt. [2]) Bei starker Glühhitze wirkt ferner freie Kieselsäure auf kohlensaure Salze (kohlensaure Alkalien, kohlensauren Kalk) zersetzend ein und bildet Silicate, auch kann durch Einwirkung von Kieselsäure oder Phosphorsäure auf Chlormetalle unter Mithülfe des während der Verbrennung der organischen Substanz sich bildenden Wasserdampfes Chlorwasserstoffgas (Salzsäure) gebildet und ausgetrieben werden; endlich kann ein Theil der Phosphorsäure verloren gehen, wenn sie in den eingeäscherten Substanzen zum Theil an Ammonium gebunden ist. Durch die hohe Temperatur wird dieses Salz zerstört, es entstehen saure Phosphate, die beim Glühen mit Kohle Phosphor verlieren.

Nicht selten sintern bei hoher Temperatur die Aschen zusammen oder schmelzen und umhüllen die beigemengte Kohle, wodurch diese vor Luftzutritt geschützt ist und nicht vollständig verbrennen kann.

Bereitung und quantitative Bestimmung der Asche. Will man ermitteln, wie gross der Aschengehalt einer Pflanze oder eines Pflanzentheils ist, so werden mehrere Gramm der lufttrocknen oder der vorher bei 100 bis 110° getrockneten und zerkleinerten Substanz in einem Platintiegel (zuerst bedeckt, später offen und schief gestellt) bis

---

[1]) Pflanzenaschen, die Schwefelmetalle enthalten, entwickeln beim Uebergiessen mit Säuren Schwefelwasserstoffgas.

[2]) Die entwichene Kohlensäure lässt sich dadurch wieder ersetzen, dass man die Asche mit einigen Tropfen einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak befeuchtet, eintrocknet und dann gelinde glüht.

zum Weisswerden der Asche geglüht, das Gewicht derselben bestimmt und in Procenten vom Gewicht der Pflanze berechnet.

Um eine von fremden anorganischen Beimengungen möglichst freie Asche zu bekommen, müssen die zur Verbrennung bestimmten Substanzen sorgfältig von anhängendem Sand, Staub etc. durch Reiben und Bürsten, oder durch Abwischen mit einem schwach befeuchteten Schwamme gereinigt werden.

Die gereinigten Stoffe werden dann zerkleinert und im Trockenkasten bei 100 bis 110° getrocknet bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet. Von der zur Einäscherung bestimmten Substanz wägt man so viel ab, dass man mindestens 3—4 g Asche gewinnt. Von aschenreichen Vegetabilien, wie Samen, Kräutern, Wurzeln, Rinde, reichen 100 bis 200 g aus, von aschenärmeren, wie Holz, das nur 0,2% Asche gibt, muss man das mehrfache Gewicht (16—20 g in Spanform) anwenden.

Um Verluste zu vermeiden, muss die Einäscherung bei mässigem Luftzutritt und bei einer am Tage kaum sichtbaren dunkeln Rothglühhitze so lange vorgenommen werden, bis die Asche weiss erscheint und keine unverbrannte Kohlentheilchen enthält. Bisweilen brennt sich die Asche sehr leicht weiss, manche Samen hingegen bedürfen eines mehrtägigen Glühens, bis alle Kohle verbrannt ist.

Am häufigsten geschieht die Einäscherung in einem dünnwandigen Platintiegel, anfangs bei gelinder Hitze und aufgelegtem Deckel, später bei höherer Temperatur. Damit die Kohlentheilchen leichter verbrennen, legt man zuletzt den Tiegel schief und befördert durch Daranlegen seines Deckels den Luftzutritt.

Man kann auch die Einäscherung bei schwacher Glühhitze in einer Muffel vornehmen, die aus feuerfestem Thon gebrannt, 25 cm tief, 17 cm breit und 12 cm hoch ist und horizontal in einen Ofen gesetzt wird. Die getrockneten organischen Substanzen werden in Platin- oder Porcellanschalen in die Höhlung der Muffel gestellt und die vordere Oeffnung derselben durch eine Thonplatte geschlossen, die mit Löchern versehen ist, um die nöthige Luftcirculation beim Einäschern hervorzubringen. Zuerst heizt man sehr mässig, entweichen keine brenzlichen Produkte mehr, so steigert man die Temperatur bis zur beginnenden Rothgluth. 12 Stunden genügen gewöhnlich, um die zur Analyse nöthige Asche zu erzeugen.[1])

Analyse der Pflanzenaschen und Bedeutung derselben für den Pflanzenproducenten.

Um zu finden, welche Aschenbestandtheile und in welchem Verhältniss dieselben in Pflanzen oder Pflanzentheilen vorkommen, muss eine Untersuchung des unverbrennlichen Rückstandes, eine Aschen-Analyse, vorgenommen werden.

Man erfährt dadurch, welche Mineralstoffe die Kulturgewächse und wild wchsenden Pflanzen während ihres Wachsthums dem Boden entziehen,

---

[1]) Die sehr empfehlenswerthe Schlösing'sche Methode der Einäscherung organischer Substanzen bei niedriger Temperatur findet sich beschrieben in Grandeau's Handbuch für agrikultur-chemische Analysen, S. 6. Berlin, Parey, 1879.

und in welchem Mengenverhältniss sie die Mineralstoffe aufnehmen und zur Ausbildung ihrer einzelnen Theile verwenden. Es ist dies die einzige Methode, um die Ansprüche der verschiedenen Kulturgewächse, sowohl der landwirthschaftlichen Nutzpflanzen als der Forstgewächse an die Mineralbestandtheile des Bodens kennen zu lernen. Ergibt z. B. die Analyse der Asche von Getreidekörnern, Grassamen, Erbsen, Bohnen, Linsen, Bucheln, Eicheln etc. dass in denselben viel Phosphorsäure enthalten ist, so folgt daraus, dass ein reichlicher Körner- und Samenertrag nur dann erzielt werden kann, wenn im Boden die nöthigen Mengen von aufnehmbaren Phosphaten vorhanden sind. Findet sich in der Asche einer Weisstanne mehr Kali und Phosphorsäure, als in der Asche einer Fichte, so geht daraus hervor, dass die Weisstanne einen besseren, d. h. einen kali- und phosphorsäurereicheren Boden verlangt, als die Fichte.

Die beim Rauchen einer Cigarre zurückbleibende Asche ist sehr reich an Kali und ziemlich reich an Kalk und Phosphorsäure. Tabak kann daher nur auf einem Boden gut gedeihen, der diese Mineralstoffe neben den anderen nothwendigen Nährstoffen in genügender Menge enthält.

Aus den vorliegenden zahlreichen Aschenanalysen der verschiedensten Gewächse kann sich mithin der Pflanzenproducent genaue Kenntniss darüber verschaffen, welche Mineralstoffe die Kulturgewächse aus dem Boden aufnehmen und in welchem Verhältniss sie dieselben zur Ausbildung ihrer Organe verwenden. Dadurch wird er befähigt, die Frage zu beantworten, welche Mineralstoffe und in welchem Verhältniss sie im Boden enthalten sein müssen, damit die Kulturgewächse sich ernähren und die höchsten Erträge liefern können. Zugleich erlangt er durch diese Kenntnisse eine klare Vorstellung von der Wirkungsweise der verschiedenen Düngemittel und von ihrem relativen Werthe; er besitzt dann die nöthige wissenschaftliche Grundlage, um den Boden durch richtige Düngung für den Anbau der verschiedenen Kulturgewächse in rationeller Weise vorbereiten zu können.

Alle Fragen, welche sich auf die Erschöpfung und auf die Erhaltung oder Erhöhung der Fruchtbarkeit eines Acker- oder Waldbodens beziehen, können ihre völlige Lösung nur dann finden, wenn die Zusammensetzung der Asche aller Acker- und Waldprodukte erforscht und festgesetzt ist. Wir wissen dann, in welcher Menge die mineralischen Pflanzennährstoffe dem Ackerboden durch die jährlichen Ernten oder dem Waldboden durch Holz-, Rinden-, Streu- und Grasnutzung entzogen werden, und können daraus auf den Grad der Erschöpfung des Bodens durch den Anbau der verschiedenen Kulturgewächse schliessen. Entziehen wir z. B.

durch Getreide-, Tabak-, Kartoffel-, Kleeernten u. s. w., oder durch Holz-, Streu- und Grasnutzung mehr Mineralstoffe als durch die Verwitterung der Gesteinstrümmer aufgeschlossen und gebildet werden, so vermindern wir das assimilirbare Nährstoff-Kapital des Bodens und treiben Raubwirthschaft, womit die Ertragsfähigkeit des Bodens mehr und mehr abnehmen muss. Mit jedem Ster Holz verliert der Waldboden eine gewisse Summe von Mineralstoffen, kommt dazu noch die stete Nutzung von Streu und Gras, Materialien, die weit aschenreicher sind, als das Holz, so reicht erfahrungsgemäss der durch Verwitterung im Boden entstehende Ersatz nicht hin, um den Waldboden für alle Zeit auf gleicher Stufe der Fruchtbarkeit zu erhalten.

Noch schneller erschöpfen die Ackergewächse den Boden an aufnehmbaren Mineralstoffen (und an Stickstoffnahrung). Es beruht hierauf die schon in den frühesten Zeiten gemachte Erfahrung, dass die Fruchtbarkeit der Felder durch wiederholte Ernten sich vermindert, wenn nicht durch geeigneten Dünger wieder Ersatz für die entzogenen Nährstoffe gegeben wird.

Aus diesen Betrachtungen ergibt sich von selbst der grosse Werth, den Aschen-Analysen für den Pflanzenproducenten haben. Die Ausführung derselben gehört zu den wichtigsten und lohnendsten Arbeiten der Agrikulturchemiker. Tausende von Pflanzen, sowohl Kulturgewächse als auch Unkräuter, wurden in den letzten Decennien auf ihren Aschengehalt und auf ihre einzelnen Aschenbestandtheile untersucht. Von Waldbäumen und ihren einzelnen Theilen waren bisher sehr spärliche Aschen-Analysen vorhanden; in den letzten 10 Jahren wurde aber auch auf diesem Gebiete so viel geleistet, dass unsere Kenntnisse über die Ansprüche des Waldes an die Mineralstoffe des Bodens sehr wesentlich gefördert wurden.[1])

---

[1]) Eine Zusammenstellung aller bisher ausgeführten Aschen-Analysen, aus welchen die Zusammensetzung der Asche der landw. Nutzpflanzen und der Forstgewächse ersehen werden kann, findet sich in Dr. E. Wolff's Aschen-Analysen von land- und forstwirthschaftlichen Produkten; erster Theil vom Jahre 1871, zweiter Theil vom Jahre 1880. Berlin. Verlag von Hempel und Parey.

Ueber die abgefallenen Blätter und Nadeln zahlreicher Staatsforsten Bayerns liegen aus meinem Laboratorium allein 65 vollständige Aschen-Analysen vor (vergl. mein Buch: „Die gesammte Lehre der Waldstreu mit Rücksicht auf die chemische Statik des Waldbaues." Berlin, Springer, 1876).

Ausserdem betheiligten sich an den forstlich-chemischen Arbeiten namentlich J. Schröder und A. Stöckhard in Tharand, Rud. Weber in Aschaffenburg, L. Dulck u. G. Dettmar in Hohenheim, Fliche und Grandeau in Nancy; dann L. Rissmüller u. Zöller in Wien, W. Schütze in Eberswalde u. a.

Die Trennung und quantitative Bestimmung der einzelnen Aschenbestandkann auf verschiedene Weise geschehen.

Die meisten Aschen-Analysen werden nach der Methode von Fresenius und Will durchgeführt, die in der „Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse" von Fresenius ausführlich beschrieben ist. 2–3 g Asche genügen zur Ausführung einer Analyse. Es kann hier nicht näher auf diesen Theil der analytischen Chemie eingegangen werden; wer noch andere empfehlenswerthe Methoden kennen lernen will, findet Aufschluss in Fehling's „Neuem Handwörterbuch der Chemie," I. Bd., S. 809 ff.[1])

Die Bestandtheile der Pflanzen-Aschen. Untersucht man die Asche der verschiedensten Pflanzen und Pflanzentheile, so findet man in denselben eine Reihe von Basen (Metalloxyden), Säuren und Halogenen, die zu Salzen mit einander verbunden sind.

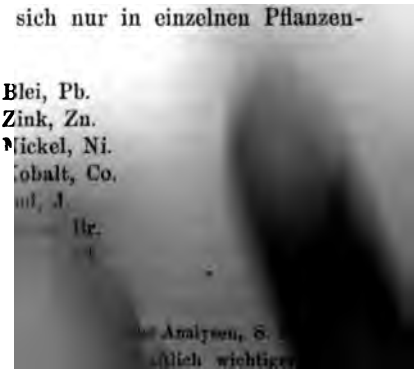
a. Aschenbestandtheile, die in allen Pflanzen enthalten sind:

Basen:	Säuren und Halogene:
Kali, K_2O.	Kohlensäure, CO_2.
Natron, Na_2O.	Schwefelsäure, SO_3.
Kalkerde, CaO.	Phosphorsäure, P_2O_5.
Magnesia od. Bittererde, MgO.	Kieselsäure, SiO_2 u. Sand.
Eisenoxyd, Fe_2O_3.	Chlor, Cl (als Chlornatrium und Chlorkalium).

Die Grundstoffe, welche die Asche der Pflanzen zusammensetzen, sind demnach von Metallen: Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium und etwas Eisen; von Metalloiden: Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium, Sauerstoff und Chlor.

b. Zufällige Aschenbestandtheile, die sich nur in einzelnen Pflanzenaschen in geringer Menge finden:

Manganoxyd, Mn_2O_3.	Blei, Pb.
Thonerde, Al_2O_3.	Zink, Zn.
Lithium, Li.	Nickel, Ni.
Rubidium, Rb.	Kobalt, Co.
Baryum, Ba.	[illegible], J.
Strontium, Sr.	Br.
Kupfer, Cu.	



[1]) Vergl. auch Grandeau's Handbuch für v. Gohren, Anleitung zur chemischen Untersu Leipzig, Hirschfeld; E. Wolff, Anleitung zu tiger Stoffe, Berlin, Wiegand, Hempel und Parey Analyse.

Fast alle Kieselsäure findet sich in den Aschen im freien Zustande, eine kleine Menge auch als Silicat (Kalium- und Calciumsilicat), welches sich zum Theil während der Einäscherung durch Einwirkung der Kieselsäure auf Kalium- und Calciumcarbonat bildet.

Hölzer und krautartige Gewächse liefern Aschen, in denen kohlensaure Alkalien und kohlensaure alkalische Erden (namentlich kohlensaurer Kalk und kohlensaures Kali) vorherrschen; die Samen hinterlassen eine Asche, die vorwiegend aus phosphorsauren Salzen besteht; die Halme der Gräser (Getreidestroh) und Schachtelhalme geben Aschen mit vorwaltender Kieselsäure und kieselsaurem Kali.

Von den zufälligen Aschenbestandtheilen findet sich:

Mangan in vielen Pflanzenaschen als Begleiter von Eisen, häufig in auffallend grosser Menge, wie in der Asche der Blätter und des Holzes einzelner Waldbäume.

Thonerde (Aluminiumverbindungen) hat man insbesondere in der Asche solcher Pflanzen gefunden, deren Wurzelsaft stark sauer reagirt, namentlich bildet diese Verbindung einen wesentlichen Bestandtheil der Asche der Lycopodiumarten und Flechten.

Lithium und Rubidium sind durch die Spektralanalyse in kleinen Quantitäten in vielen Pflanzenaschen gefunden worden.

Baryum, Strontium, Kupfer, Blei etc. wurden spurenweise nur in einzelnen Pflanzenaschen gefunden. Kupfer kann man häufig in der Asche solcher Pflanzen nachweisen, welche auf Boden des Urgebirges gewachsen sind.

Für das Zink ist charakteristisch, dass es einen constanten Bestandtheil der Asche des gelben Zinkveilchens (Viola calaminaria) bildet, einer Pflanze, die nur auf zinkhaltigem (galmeyhaltigem) Boden in der Nähe von Zinkhütten wächst.

Jod- und Brommetalle (Verbindungen mit Alkalimetallen) sind in den Aschen der Meerespflanzen in geringer Menge enthalten. Ein ziemlich beträchtlicher Jod- und Bromgehalt ist für die Seetangen (Fucusarten) charakteristisch. Diese Meeresgewächse besitzen die Fähigkeit, genannte Stoffe aus dem Meerwasser in solcher Menge aufzunehmen, dass ihre Asche zur Jodgewinnung verwendet werden kann.

Bezeichnend für die Asche der Seegewächse und der Seestrandpflanzen ist ferner ein beträchtlicher Gehalt an Natriumsalzen (Soda, Kochsalz), während die Landpflanzen Sammler für Kaliumsalze sind. Die Asche der letzteren, zumal die Holzasche wird zur Gewinnung von kohlensaurem Kali (Potasche) verwendet.

Fluor (in Verbindung mit Calcium) kann in sehr geringer Menge in fast allen Pflanzenaschen nachgewiesen werden. Es ist dies nicht auf-

fallend, denn Fluorcalcium ($CaFl_2$) bildet einen wesentlichen Bestandtheil des weit verbreiteten Flussspaths und des Apatits und gelangt so auch in die Ackererde. Mit den vegetabilischen Nahrungsmitteln geht diese Verbindung auch in den thierischen Körper über und wird neben phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk zur Bildung der Knochen und Zähne, namentlich des Zahnschmelzes verwendet. Auch im Blute, in der Milch und im Harn kommen Fluormetalle in geringer Menge vor.

Verhalten der Pflanzenaschen zu Wasser und Säuren. Die in den Pflanzenaschen vorhandenen Mineralstoffe kann man nach ihrem Verhalten zu Wasser und Säuren eintheilen:

a. in Wasser lösliche Aschenbestandtheile: die Kalium- und Natriumsalze (Verbindungen genannter Metalle mit Kohlensäure, Schwefelsäure und Chlor);

b. in Wasser unlösliche, aber in concentrirter Salzsäure lösliche Aschenbestandtheile: Calcium- und Magnesiumsalze (Verbindungen genannter Metalle mit Kohlensäure, Phosphorsäure und Kieselsäure), dann Eisen, Mangan und amorphe Kieselsäure;

c. in Wasser und Säuren unlösliche Aschenbestandtheile: krystallinische Kieselsäure, Sand und unverbrannte Kohle.

In der Holzasche sind circa 25—30 % in Wasser lösliche und 75—70 % in Wasser unlösliche Mineralsalze enthalten; in den Aschen der Landpflanzen überhaupt finden sich zwischen 50 und 95 % in Wasser unlösliche Bestandtheile.

Die Menge der löslichen Aschenbestandtheile bestimmt man durch Kochen einer abgewogenen Aschenprobe (4—5 g) mit Wasser, Filtriren, Auswaschen des Ungelösten, Trocknen und Wägen des letzteren. Um etwa vorhandene Kohle zu zerstören, wird der abgewogene Rückstand bei Luftzutritt mässig geglüht und nach dem Erkalten wieder gewogen. Der Verlust ist Kohle. Man kann auch zur Zerstörung etwa vorhandener organischer Stoffe die Lösung zur Trockne eindampfen, den Rückstand glühen und nach dem Erkalten wägen. Weitaus der grösste Theil des in Wasser unlöslichen Rückstandes löst sich in Salzsäure meist unter starkem Brausen (Kohlensäureentwicklung) auf; nur ein geringer Theil (Sand und Kohle) bleibt ungelöst zurück.

Man unterscheidet Rohasche und Reinasche. Unter ersterer versteht man die Asche, wie man sie direkt durch Einäsch[illegible]. Sie enthält stets noch unverbrannte Kohlentheilchen, dann [illegible]säure, die an Alkalien und alkalische Erden gebunden [illegible]lytischen Ergebnisse unter sich vergleichbar zu mac[illegible]

Rohasche der Gehalt an Kohlensäure, Sand und Kohle in Abzug gebracht, wodurch man die sogen. Reinasche erhält.

Bedeutung der Aschenbestandtheile für das Leben der Pflanzen. Früher hielt man die Mineralstoffe, welche in den Pflanzen stets in verhältnissmässig geringer Menge vorkommen, für zufällige Bestandtheile und hatte keine Ahnung davon, dass sie zur Existenz der Pflanzen nothwendig sind und in bestimmter Beziehung zum Leben und Wachsthum derselben stehen. Aber schon im Jahre 1804 bezeichnete Saussure die Mineralstoffe, insbesondere die Phosphorsäure als unentbehrliche Bestandtheile der Pflanzen, ebenso erkannte bald Prof. Sprengel in Göttingen den Werth der Mineralstoffe für die Pflanzenernährung, denn er sagt darüber in Erdmann's Journal für technische Chemie, 1830, 7. Bd., S. 265: „Wenn eine Baumpflanzung fortwährend einen reichlichen Ertrag an Laub geben soll, so muss der Boden von Zeit zu Zeit gedüngt werden. Insbesondere muss man hierzu diejenigen Stoffe verwenden, welche in der Asche der Blätter sich finden, eben weil wir hauptsächlich Blätter gewinnen wollen und der Boden gerade durch diese Düngungsmittel in den Stand gesetzt wird, blätterreiche Bäume hervorzubringen. Die chemische Analyse der Baumlaubarten wird uns zeigen, welche Körper hierzu angewendet werden müssen." Seit dieser Zeit wurden die Aschen vieler Pflanzen der Untersuchung unterworfen und man kam immer mehr zu der Ueberzeugung, dass gewisse in den Aschen der Pflanzen constant vorkommende Mineralsalze für die Entwickelung der Pflanzen nothwendig sein müssen. Aber erst durch J. v. Liebig wurde diese Frage im Jahre 1840 zu einem gewissen Abschluss gebracht, indem er nicht blos auf das allgemeine Vorkommen und auf das innerhalb verhältnissmässig enger Grenzen wechselnde Mengenverhältniss derselben in den Pflanzen, sondern auch auf die Funktionen hinwies, welche die Aschenbestandtheile im pflanzlichen Organismus zu erfüllen haben. [1])

Es fehlten aber immer noch direkte Beweise für die Unentbehrlichkeit der unverbrennlichen Aschenbestandtheile zum Leben der Pflanzen. Saussure und verschiedene ältere Naturforscher hatten schon früher die Beobachtung gemacht, dass die verschiedensten Samen (Wicken, Bohnen, Erbsen etc.) in feuchtem reinen Quarzsande zwar keimem, aber nicht zur Samenbildung kommen. In der Regel sterben solche Pflanzen schon vor der Blüthe ab,

---

[1]) J. Liebig, die Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie. Braunschweig, Vieweg u. Sohn, 1840. Von diesem epochemachenden Werke sind seitdem 9 Auflagen erschienen, die letzte im Jahre 1875, welche nach dem Tode des Verfassers von Prof. Ph. Zöller in Wien herausgegeben wurde.

weil die in den Samen enthaltenen Mineralstoffe zum weiteren Wachsthum nicht ausreichen.

Der erste Versuch, der in überzeugender Weise die Nothwendigkeit der Aschenbestandtheile für das Pflanzenleben dargethan hat, wurde von Wiegmann und Polstorf angestellt. Diese Forscher bereiteten künstlichen Boden aus reinem weissem Quarzsand, der vorher geglüht, mit Königswasser ausgekocht und dann mit destillirtem Wasser sorgfältig ausgewaschen wurde, um ihn frei von fremden Beimengungen zu machen.[1]) Diesem gereinigten Quarzsande wurden dann die Aschenbestandtheile der Pflanzen in Form verschiedener Salze (Kaliumsulfat, Chlornatrium, Calciumsulfat, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calciumphosphat, humussaures Kali-, Natron-, Ammoniak-, Kalk etc. und Eisenoxyd) zugesetzt und in dem so zubereiteten künstlichen Boden verschiedene Pflanzen (Wicken, Gerste, Hafer, Buchweizen, Tabak und Wiesenklee) unter zeitweiligem Begiessen mit destillirtem Wasser erzogen. Zum Vergleich kamen gleichzeitig die Samen derselben Pflanzen in gereinigtem Quarzsand, dem keine Aschensalze zugesetzt wurden und der nur nach Bedarf destillirtes Wasser erhielt.

Die Entwickelung der Pflanzen in reinem Sand war stets eine kümmerliche, nicht ein Individuum brachte es zur Samenbildung, während Versuchspflanzen in der künstlichen Erde vortrefflich gediehen und reichlich Samen ansetzten. Damit war die Nothwendigkeit der Aschenbestandtheile für das normale Wachsthum der Pflanzen ausser Zweifel gesetzt.

Bald darauf wurden ähnliche Versuche von Boussingault, Salm-Horstmar, Magnus, Henneberg u. A. vorgenommen und alle führten zu demselben Ergebnisse.

Mit diesen Vegetationsversuchen konnte man sich aber nicht begnügen, weil bald die Frage herantrat, ob alle Aschenbestandtheile zur Entwickelung der Pflanzen absolut nothwendig, oder ob nicht vielleicht einzelne derselben entbehrlich seien? Die Lösung dieser Frage stiess Anfangs auf grosse Schwierigkeiten, jetzt aber lässt sich durch die Methode der sog. Wasserkulturen, welche von Sachs, Knop und Stohmann begründet wurde, leicht nachweisen, welche Aschenbestandtheile zur Ausbildung der Pflanzen unentbehrlich sind. Es ist nämlich gelungen, die verschiedensten Kulturgewächse vollkommen normal künstlich in wässserigen Lösungen zu erziehen, die aus reinem (destillirtem) Wasser bestehen, in welchem die Nährstoffe derselben, mit Ausschluss der Kohlensäure, in ge-

[1]) Trotz dieser Reinigung enthielt der Sand noch geringe Mengen unzersetzter Silicate (Kali- und Kalksilicate).

ringer Menge gelöst oder theilweise auch im aufgeschlämmten Zustande enthalten sind.[1]) Die Pflanzen wachsen und entwickeln sich in diesen wässerigen Nährstofflösungen ebenso vollkommen, wie im fruchtbarsten Boden, wenn man die Versuche in einem mässig warmen Zimmer und bei genügender Lichteinwirkung vornimmt, aber die Wurzeln vor dem Lichtzutritt schützt und die Nährstoffflüssigkeit öfter erneuert. Die Lösung darf nur neutral oder sehr schwach sauer reagiren, denn selbst in sehr schwach alkalischen Flüssigkeiten faulen die Wurzeln leicht unter Schwefelwasserstoffbildung und die Pflanzen sterben ab.[2])

Ein besonderer Werth dieser Kulturmethode liegt darin, dass man nach Belieben das eine oder andere Nährsalz vollständig ausschliessen oder zufügen kann. Zeigt sich beispielsweise, dass bei Ausschluss von Natriumsalzen die Entwickelung der Pflanzen eine vollkommen normale ist, so ist damit der Beweis geliefert, dass Natriumsalze zum Leben der Pflanzen nicht nothwendig sind. Entwickeln sich aber Pflanzen bei Ausschluss eines Aschenbestandtheiles, z. B. der Kalksalze, kümmerlich und mangelhaft und kommen sie nicht zum Blühen oder zur Samenbildung, so ist zur Evidenz bewiesen, dass dieses Salz unter den Nährstoffen nicht fehlen darf u. s. w.

Durch solche Vegetationsversuche, die mit den verschiedensten Kulturgewächsen angestellt worden sind, gelangte man zur Erkenntniss, dass die Pflanzen aus dem Boden auch Aschenbestandtheile (Salze) aufnehmen, die sie zum Leben nicht absolut brauchen und dass sie häufig von den unentbehrlichen Mineralstoffen mehr aufnehmen als sie nothwendig haben. In solche Fällen treiben sie bis zu einem gewissen Grade Luxusconsumtion.

Dieselbe Methode ist auch geeignet, den Beweis zu liefern, dass alle jene Aschenbestandtheile, welche schon oben als „zufällige" bezeichnet worden sind und in geringen Mengen in einzelnen Aschen der Pflanzen vorkommen, überflüssig für die Ernährung sind. Aber auch von den allgemein verbreiteten Aschenbestandtheilen können behufs Ernährung der Landpflanzen die Natriumsalze, dann Kieselsäure und sehr wahrscheinlich Chlorverbindungen entbehrt werden, denn es findet die volle Entwickelung der Pflanzen auch bei Mangel dieser Aschenbestandtheile statt. Damit

---

[1]) Die Nährstofflösung wird am besten bereitet durch Auflösen von

1,00 g Kalknitrat,
0,25 g Kaliumnitrat,
0,25 g Kaliumphosphat,
0,25 g Magnesiumsulfat in 1 l destillirtem Wasser und Zusatz von 0,20 g Eisenphosphat, das sich nicht löst, sondern in der Flüssigkeit aufgeschlämmt bleibt. Die Lösung ist so verdünnt, dass in 1000 g Wasser nur 2 g Salze enthalten sind.

[2]) Im zweiten Theile dieses Werkes werden wir auf die Kulturversuche in wässerigen Nährstofflösungen nochmals zurückkommen.

ist allerdings noch nicht erwiesen, dass diese Stoffe bedeutungslos für die Pflanzen sind; es ist im Gegentheil kaum zu bezweifeln, dass sie direkt oder indirekt eine günstige Wirkung auf die Pflanzen üben können. Namentlich die Kieselsäure, welche von vielen Pflanzen, insbesondere von Gräsern, Getreidearten, Schachtelhalmen etc. in grosser Menge aufgenommen wird, wirkt jedenfalls in anderer Weise nützlich, worauf wir später zurückkommen. Man kann daher unentbehrliche und nützliche Mineralstoffe oder Aschenbestandtheile unterscheiden.

Nach dem heutigen Stande der Forschung können nur

Kali, Kalk, Magnesia und Eisen, dann Phosphorsäure und Schwefelsäure

als unentbehrliche Aschenbestandtheile der Landpflanzen (sowohl der wildwachsenden als der Kulturgewächse) bezeichnet werden. Vom Chlor ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt, ob nicht gewisse Verbindungen desselben bei der Ausbildung einzelner Samen bestimmte Funktionen zu verrichten haben. Erst weitere Vegetationsversuche können darüber Aufschluss geben.[1])

Die Wasser-Kulturversuche lassen keinen Zweifel darüber, dass die genannten wesentlichen Aschenbestandtheile in einer gewissen Beziehung zum Aufbau des pflanzlichen Organismus stehen und zur Ausbildung seiner einzelnen Theile absolut nothwendig sind. Sie sind bei den chemischen Vorgängen in den Pflanzen direkt betheiligt und nur unter Mitwirkung derselben sind die Pflanzen im Stande, aus den atmosphärischen Nährmitteln (Kohlensäure, Wasser und Ammoniak oder salpetersauren Salzen) ihre verschiedenen organischen Bestandtheile zu erzeugen. Einige Mineralstoffe (wie Kali- und Phosphorsäure) spielen auch bei der Stoffwanderung, d. i. beim Transport gewisser organischer Pflanzenbestandtheile (des Stärkemehls und der Eiweissstoffe) von einem Organ in das andere eine wichtige Rolle.

Aus Vorstehendem folgt, dass die Pflanzen verkümmern oder mangelhaft sich entwickeln werden, wenn sie die unentbehrlichen Mineralsalze im Boden nicht oder in ungenügender Menge vorfinden. Sowohl die Kulturpflanzen als die Waldbäume können nur dann dauernd hohe Erträge liefern, wenn sie aus dem Boden alle nothwendigen Nährsalze in der erforderlichen Menge aufnehmen können und die sonstigen Lebensbedingungen erfüllt sind.

---

[1]) Die häufig constatirte Thatsache, dass durch Kochsalzdüngungen (NaCl) der Samenertrag erhöht wird, lässt sich durch eine indirekte Wirkung erklären; durch den Kochsalzgehalt des Bodenwassers werden nämlich die Phosphate des Bodens leichter gelöst, wodurch den Pflanzen eine grössere Menge samenbildender Stoffe zugeführt wird, als ohne Kochsalz.

Fehlt nur ein wesentlicher Mineralstoff oder ist er in unzureichender Menge vorhanden, so nützt ein noch so grosser Ueberschuss der anderen Nährsalze nichts, die normale Entwickelung der Pflanze ist dann unter allen Verhältnissen gehemmt.

Welche physiologische Funktionen die einzelnen Mineralstoffe beim Wachsthum der Pflanzen verrichten, werden wir bei der Besprechung der Ernährungsgesetze im zweiten Theile dieses Werkes näher kennen lernen.

Die Unentbehrlichkeit obiger Mineralstoffe für die Entwickelung der Forstgewächse lässt sich durch einen einfachen Vegetationsversuch beweisen, den man bei Vorlesungen zur Demonstration benutzen kann.

Lässt man Fichten-, Eichen-, Buchensamen etc. keimen und setzt von jedem Keimling ein Exemplar mit seinen Wurzeln in destillirtes Wasser, das ganz frei von Mineralsalzen ist, ein anderes in Brunnenwasser und ein drittes in oben erwähnte Nährstofflösung, die alle unentbehrlichen Salze in hinreichender Verdünnung enthält, stellt dann die Gläser in einem mässig warmen Zimmer an das Fenster, damit die Pflänzchen das nöthige Licht erhalten, so kann man bald beobachten, dass die Entwickelung der Pflanzen sehr verschieden ist. Im destillirten Wasser erhalten sie sich kümmerlich und gehen nach längerer Zeit zu Grunde, im Brunnenwasser (das bekanntlich mehr oder weniger Salze gelöst enthält) ist die Entwickelung der Waldpflanzen schon besser, sie bleiben sie aber ihrem Wachsthum gegen jene Exemplare weit zurück, die in der künstlichen Nährstofflösung sich befinden. Nichts ist im Stande, den Beweis der Unentbehrlichkeit der Mineralsalze für das Wachsthum der Waldpflanzen besser zu liefern, als diese vergleichenden Wasserkulturversuche. Ebenso wie die Ackergewächse können auch die Waldbäume nur unter Mitwirkung einer bestimmten Menge von Mineralsalzen aus Kohlensäure, Wasser und Ammoniak- oder salpetersauren Salzen die verschiedenen organischen Produkte zum Aufbau ihres Körpers bilden.

Bedeutung der Pflanzenaschen als Düngemittel. Da die Asche aller vegetabilischen Stoffe aus Mineralsalzen besteht, welche früher Bodenbestandtheile waren, die von den Pflanzen während ihres Wachsthums aufgenommen wurden, so ist klar, dass alle Pflanzenaschen ein werthvolles Düngemittel bilden müssen, weil durch sie dem Boden jene mineralischen Nährstoffe wieder zurückgegeben werden, die ihm durch die Pflanzen entzogen wurden. Schon den Römern war die Aschendüngung bekannt.

Der Düngerwerth der Pflanzenaschen ist nach ihrer Zusmmensetzung

verschieden; in erster Linie ist er von ihrem Kali- und Phosphorsäuregehalt, dann von ihrem Kalk-, Magnesia- und Kieselsäuregehalt abhängig. Meistens verwendet man zu Düngungszwecken die Holzasche, welche (als Rohasche mit 5 % Wasser) in 100 Theilen durchschnittlich enthält:

	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	P_2O_5	SO_3	SiO_2 u. Sand
Laubholzasche . .	10.5	2.5	40.0	7.3	6.5	1.6	18.0
Nadelholzasche . .	6.0	2.0	45.0	6.5	4.5	1.6	18.0

Die Asche der Laubhölzer ist wegen ihres grösseren Gehaltes an Kali und Phosphorsäure werthvoller als die Asche der Nadelhölzer. Mit Wasser ausgelaugte Holzasche hat einen geringeren Düngerwerth als unausgelaugte, weil beim Behandeln mit Wasser die werthvollen Kalisalze zum grössten Theil (bis auf etwa 2 %) entfernt werden.

Die Aschen von Steinkohlen, Braunkohlen und Torf sind sehr arm an Kali (0,5—1,5 %) und Phosphorsäure (0,1—2,5 %) und haben deshalb einen viel geringeren Düngerwerth als die Holzasche. Nur wegen ihres ziemlich beträchtlichen Kalkgehaltes können sie unter Umständen (auf kalkarmem Boden) von Nutzen sein. Die Hauptbestandtheile dieser Aschen sind: Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd, Verbindungen, die als Pflanzennährstoffe theils ganz werthlos sind (wie die Thonerde), theils ohnehin im Boden in genügender Menge vorkommen (Kieselsäure und Eisenoxyd). Grösseren Werth hat die Rasenasche, welche sich besonders auch zur Bereitung von Compostdünger eignet.

Um die in vegetabilischen Stoffen (im Holz, in abgefallenen Blättern und Nadeln, im Stroh, im abgestorbenen Moos und Unkräutern, in Stoppeln, Wurzelrückständen, im Gründünger etc.) enthaltenen Mineralstoffe dem Boden wieder zurückzugeben, ist keineswegs die Verbrennung derselben zu Asche nothwendig. Man erreicht denselben Zweck, wenn man dieselben im Boden verwesen lässt. Diese Methode hat noch den Vortheil, dass dann auch jene Pflanzennährstoffe, welche der atmosphärischen Luft entnommen und zur Produktion der organischen Pflanzensubstanz verwendet wurden, den Kulturpflanzen wieder zu Gute kommen. Die organische Substanz geht bei der Verwesung durch Oxydation und unter Kohlensäureabgabe zuerst in Humus über, der nach seiner allmählichen weiteren Zersetzung (in Kohlensäure, Wasser und Ammoniak) sämmtliche unverbrennliche Mineralstoffe hinterlässt.

Durch die abfallenden und verwesenden Blätter, Nadeln, durch das Dürrholz, durch die Rindenschuppen, Zapfen etc. geben die Bäume einen beträchtlichen Theil jener Aschenbestandtheile, welche sie zur Bildung dieser Organe bedurften, alljährlich wieder an den Waldboden zurück.

Dieses periodisch von dem Holzbestande benutzte Nährstoffkapital, welches durch die Thätigkeit der Faserwürzelchen der Bäume den tieferen Bodenschichten entnommen wird, geht somit bei geregelter Waldwirthschaft für den Boden nicht verloren, sondern wird durch die Waldabfälle den oberen Bodenschichten in einer für die Pflanzen leicht aufnehmbaren Form wieder zugeführt. Durch diese Vorgänge wird die obere Bodenkrume des Waldes auf Kosten des Untergrundes an mineralischen Nährstoffen mehr und mehr bereichert. Bedenken wir, dass durch dieselben Abfälle dem Boden auch stetig kohlenstoffreiche und zum Theil stickstoffhaltige organische Stoffe zugeführt werden, deren Zersetzungsprodukte (Kohlensäure und Ammoniak) als Nährmittel für die Bäume dieselbe Bedeutung haben, wie die Zersetzungsprodukte der organischen Substanz des Stalldüngers für die Ackergewächse, so ist einleuchtend, dass die Bodendecke in der That nichts Anderes als der natürliche Dünger des Waldes ist, und wir begreifen, warum die obere Krume eines schlechten unfruchtbaren Bodens durch Waldkultur zu einer gewissen Fruchtbarkeit gebracht werden kann.

Vegetabilische Stoffe aller Art, die nach dem Unterpflügen der Verwesung anheimfallen, wie üppig wucherndes Unkraut, die Wurzelrückstände von Klee, Lupinen etc., die Stoppeln und Wurzeln der Halmfrüchte, das Stroh im Stallmist, Sägespäne u. s. w. tragen je nach ihrer Zusammensetzung zur Verbesserung des Ackerbodens mehr oder weniger bei, sie können aber den Stallmist nie ersetzen, weil durch die Ernten dem Ackerfelde weit mehr Nährstoffe entzogen werden, als diese vegetabilischen Reste zu liefern im Stande sind.

Weit stärker wirkt die Gründüngung, welche darin besteht, dass man eigens angebaute Pflanzen im grünen Zustande (Lupinen oder Wicken, Raps, Rothklee, Buchweizen) vor oder während der Blüthe unterackert und verwesen lässt. Schon die Römer machten von Gründüngung oft Gebrauch, die erfahrungsgemäss einer mittelstarken Düngung mit gutem Stallmist gleichkommt.

Bedeutung der Aschenbestandtheile der Pflanzen für das Leben der Menschen und Thiere.

Nicht nur in den Pflanzen, sondern auch im Thierkörper sammelt sich von der frühesten Jugend an bis zum Tode eine gewisse Summe von Mineralstoffen (Bodenbestandtheilen) im Blute, Fleisch, in der Milch, im Gehirn, in der Haut, in Sehnen, Wolle, Haaren, Knochen, Klauen, Horn, Geweihen etc. an, die bei der Verbrennung oder Verwesung genannter Körpertheile als Asche zurückbleiben. Diese Asche besteht im Wesentlichen aus denselben Stoffen wie die Asche des Pflanzen-

körpers, nur ist sie im Allgemeinen reicher an Phosphorsäure und ärmer an Kalisalzen, als die Asche der Pflanzengewebe. Kali-, Natron-, Kalk-, Magnesia-, phosphorsaure und schwefelsaure Salze, dann Kochsalz, Kieselsäure und etwas Eisen sind zum Aufbau des thierischen Körpers und seiner einzelnen organischen Bestandtheile ebenso nothwendig, als zum Aufbau des Pflanzenkörpers.

Die Asche der Blutkörperchen, dann die Asche des Fleisches, des Gehirns, der Leber, der Milz, der Eier zeichnet sich durch einen grossen Gehalt an Kaliumsalzen (Kaliumphosphat und Chlorkalium) aus, in der Asche der Blutflüssigkeit, der Lymphe und der Sekrete sind dagegen Natriumsalze vorherrschend. Ein wesentlicher Bestandtheil des Blutes ist Eisenoxyd (8—9 % der Reinasche), dagegen ist Kalk im Blute und im Fleische stets in äusserst geringer Menge vorhanden. In der Asche der Kuhmilch bilden Kalk-, Kali- und phosphorsaure Salze die charakteristischen Bestandtheile, und die Knochen, Knorpeln, Zähne und Geweihe bestehen zum grössten Theile aus Kalksalzen: basischem Calciumphosphat $P_2O_8Ca_3$ und Calciumcarbonat $CaCO_3$. Die Aschenmenge beträgt in den Knochen über 50 %, in den übrigen Körpertheilen (im frischen Zustande) jedoch nur 1 bis $1\frac{1}{2}$ %. So gering auch dieser Gehalt erscheint, so wird doch die Leistungsfähigkeit der Organe beeinträchtigt und selbst das Leben gefährdet, wenn dem Körper neben Eiweissstoffen, Kohlenhydraten und Fetten nicht auch diese Nährsalze in genügender Menge zugeführt werden. Ohne Aufnahme derselben kann sich Blut, Fleisch, Gehirn etc. ebenso wenig bilden, wie die Substanz der Blätter, des Holzes u. s. w.; eine gewisse Menge derselben ist zum Leben der Menschen und Thiere ebenso nothwendig als zum Leben der Pflanzen.

Diese Mineralstoffe werden ebenso wie die verbrennliche Substanz von den Pflanzen geliefert; die Pflanzenfresser erhalten sie durch ihr Futter direkt, den Fleischfressern werden sie auf indirektem Wege zugeführt. Enthielten die vegetabilischen Nahrungsmittel keine Asche, so wären sie für die Ernährung des thierischen Organismus völlig werthlos; auch bei reichlichster Darreichung aschenfreier Nahrung müssten Menschen und Thiere dem Hungertode unterliegen.

Gewisse Nährsalze (Natron-, Kalk-, Magnesia-, Chlorverbindungen und Eisen) finden sich auch im Trinkwasser und bilden die wirksamen Bestandtheile unserer Heilquellen; Phosphate und Kaliumsalze (Kalium- und Calciumphosphat) sind aber im Trinkwasser und in den Heilquellen nur in sehr geringer Menge enthalten oder fehlen gänzlich, wir treffen sie jedoch in den Obst- und Pflanzensäften (im Traubensaft), in der Milch und in den Molken.

Die Unentbehrlichkeit der Nährsalze für die normale Entwickelung

des thierischen Körpers nnd seiner einzelnen Organe wurde durch mehrere Versuche an Tauben, Hunden, Schweinen direkt bewiesen.[1])

In den festen und flüssigen Excrementen der Thiere kommen neben stickstoffhaltigen und stickstofffreien organischen Stoffen stets auch Mineralstoffe vor, die theils von den unverdaut abgegangenen oder von nicht resorbirten Nahrungsstoffen, theils vom thierischen Stoffwechsel abstammen. Man findet in den festen und flüssigen Ausscheidungen des thierischen Körpers wieder alle Aschenbestandtheile der aufgenommenen Nahrung; die schwer löslichen Mineralstoffe (Kalk- und Magnesiasalze, Phosphate, sowie Kieselsäure) sind vorzugsweise in den festen Excrementen, die leicht löslichen Kali- und Natronsalze im Urin enthalten. Die Qualität und Quantität der in den Excrementen vorhandenen Mineralstoffe ist von der Menge und Beschaffenheit (Zusammensetzung) der Nahrung abhängig, welche die Thiere erhalten. Phosphorsäurereiche Körner, Fleisch etc. liefern phosphorsäurereichere Excremente, als Blätter, Stroh, Gemüse u. s. w. Die Auswurfsstoffe der Menschen (Abtrittdünger) enthalten bei reichlicher Fleisch- und Mehlkost viel mehr Phosphate und Kalisalze als Rindviehmist. Durch den Koth und durch den Urin der Thiere werden somit dem Boden wieder die Aschenbestandtheile zurückgegeben, welche das Futter enthielt, bis auf jenen Rest, der zum Aufbau des Körpers gedient hat oder in der Milch und der Wolle verkauft wird. Daraus ergibt sich von selbst der Werth der Excremente (des Stalldüngers und der Jauche) als Düngemittel. Sie bilden nicht nur die wichtigste Quelle für die Stickstoffnahrung der Pflanzen, indem sie viel Ammoniak- und salpetersaure Salze liefern, sondern geben dem Boden auch die Mineralstoffe zurück, welche demselben durch den Anbau der Futterpflanzen entzogen worden sind.

Die mittlere Zusammensetzung der Asche der wichtigsten thierischen Produkte und Auswurfstoffe kann aus nachstehenden Zahlen ersehen werden. Es enthalten 100 Theile Trockensubstanz:

(Siehe die Tabelle S. 726.)

Aschengehalt der Ackergewächse und der Waldbäume.

Vergleicht man die Aschenbestandtheile der Kulturgewächse und Waldbäume mit einander, so findet man, dass sie alle dieselben Mineralstoffe, aber nach der Pflanzenart in verschiedener Menge enthalten. Es nehmen deshalb

[1]) J. Forster, Biologie, IX, S. 277 (1873). E. Kemmerich, Pflüger's Archiv II, S. 49 (1869). J. Lehmann, Ztschr. des landw. Vereins in Bayern, Dezbrheft. 1873. Erwin Voit, Ztschr. f Biologie, XVI, S. 55 (1880).

Thierische Produkte	Rein-asche	In 100 Theilen der Reinasche								
		K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl
Fleisch von Säugethieren	4.32	37.04	10.14	2.42	3.23	0.44	41.20	0.98	0.69	4.66
Fleischextrakt	20.89	43.89	12.79	0.65	3.09	0.42	29.84	2.15	0.91	10.01
Ochsenblut	3.77	7.61	45.00	1.08	0.60	9.38	5.25	3.05	0.84	34.38
Kuhmilch (frisch)	0.72	24.08	6.05	23.17	2.63	0.44	27.98	1.26	0.02	13.45
Hühnerei ohne Schale	3.48	17.37	22.87	10.91	1.14	0.39	37.62	0.32	0.31	8.98
Rohwolle	8.33	79.41	4.26	2.41	0.55	0.74	1.01	4.73	2.85	4.52
Wolle, gewaschen	1.11	19.11	2.72	24.65	5.99	18.15	3.16	—	—	0.81
Knochen	64.00	0.20	0.30	33.00	1.00	—	25.20	0.1	3.00	0.20
Menschl. Fäces, frisch	3.00	0.25	0.16	0.62	0.36	—	1.09	0.08	0.19	0.04
Menschl. Urin, frisch	1.35	0.20	0.46	0.02	0.02	—	0.17	0.04	—	0.50
Koth von Rindvieh, frisch	1.72	0.10	0.02	0.34	0.13	—	0.17	0.04	0.72	0.02
Urin von Rindvieh, frisch	2.74	1.49	0.64	0.01	0.04	—	—	0.13	0.03	0.38

auch die verschiedenen Pflanzen die mineralischen Bestandtheile des Bodens in ungleicher Menge auf. Ebenso entziehen die Pflanzen in ihren verschiedenen Entwickelungstadien dem Boden die Nährstoffe in verschiedenen Quantitäten.

Die Ungleichheit der quantitativen Zusammensetzung zweier verschiedener Pflanzen ist aber nicht grösser, als die der einzelnen Theile einer und derselben Pflanze. Die Aschen der Samen, der Blätter, der Rinde, des Holzes sind von sehr verschiedener quantitativer Zusammensetzung. Ebenso lehrt der Vergleich der Aschen einer Pflanze, die unter verschiedenen Standortsverhältnissen gewachsen ist, dass sowohl die Gesammtsumme der Asche als auch das Mengenverhältniss der einzelnen Aschenbestandtheile innerhalb gewisser Grenzen nach Standorts-Verhältnissen wechselt. Abgesehen vom Alter und von dem Entwicklungsgrad der Pflanze und ihrer einzelnen Theile hat darauf Einfluss die physikalische und chemische Beschaffenheit (geognostische Abstammung) des Bodens, dann die Art und Stärke der Düngung, die Lage (Exposition, Meereshöhe) und die Witterungsverhältnisse. So z. B. erhöht kalkreicher Boden den Kalkgehalt, kalireicher Boden den Kaligehalt der Pflanze u. s. w.

Die älteren Blätter eines Baumes oder Strauches sind stets reicher an Asche als die jüngeren, dagegen ist die Asche der jungen Blätter, (sowohl der Bäume und Sträucher, als auch der Futtergewächse, des Grases, der Rüben, Kartoffeln etc.), viel reicher an Kali und Phosphorsäure, dafür aber ärmer an Kalk und Kieselsäure, als die der Herbstblätter oder als die von ausgewachsenem Gras (Heu), — ein Beweis, dass die Pflanzen in ihren verschiedenen Wachsthumsperioden ungleiche Mengen der einzelnen Nährstoffe aufnehmen.

Zahlreiche Aschenanalysen werden zu dem Zwecke angestellt, um Kenntniss über die Vertheilung der Mineralstoffe in den verschiedenen Organen der Bäume und Kulturgewächse zu erhalten; andere geben Aufschluss über die Grösse der Schwankungen der einzelnen Aschenbestandtheile einer und derselben Pflanze in verschiedenen Wachsthumsperioden; wieder andere werden ausgeführt, um den Einfluss der Düngung, der Bodenbeschaffenheit, der Meereshöhe auf die Zusammensetzung der Asche kennen zu lernen, oder um den Unterschied der Aschenbestandtheile in gesunden und kranken, in gut entwickelten und verkümmerten Pflanzen zu constatiren. Es würde zu weit führen, alle diese Untersuchungsergebnisse hier anzuführen; wir verweisen in dieser Beziehung auf die oben erwähnte systematische Zusammenstellung der Aschenanalysen land- und forstwirthschaftlicher Produkte von E. Wolff und beschränken uns hier auf die Angabe des Aschengehaltes und der Grösse der Schwankungen in den wichtigsten Nutzpflanzen und Waldbäumen.

Schwankungen des Aschengehaltes in land- und forstwirthschaftlich wichtigen Stoffen.

100 Theile der Trockensubstanz enthalten folgende Procente an Reinasche:

Bezeichnung der Pflanzen	Maximum	Minimum	Mittel	Zahl d. Analysen
I. Futterstoffe.				
Wiesenheu	11.4	2.2	6.98	106
Junges Gras u. Grummet	11.4	6.4	9.05	28
Alpenheu	6.3	2.2	3.49	6
Waldheu (Norwegen)	—	—	3.14	3
Rothklee in der Blüthe	9.2	4.5	6.86	113
Luzerne, Beginn d. Blüthe	9.5	5.4	7.38	12
Buchweizen in d. Blüthe	10.3	6.8	8.23	17
II. Samen u. Früchte.				
Winterweizen	2.5	1.6	1.96	110
Sommerweizen	2.2	2.1	2.14	16
Winterroggen	3.5	1.6	2.09	36
Sommergerste	3.1	1.9	2.61	57
Hafer	4.3	2.3	3.12	57
Mais	1.7	1.0	1.45	15
Erbse	4.3	2.3	2.73	40
Gartenbohne	4.0	2.9	3.22	13
Lupine	5.1	3.1	4.26	12
Lein	4.2	3.1	3.69	5
Wallnuss, Kern	—	—	2.13	1
Aechte Kastanie	—	—	2.38	1
Eicheln	2.18	1.66	1.92	4
Bucheln	—	—	2.54	1
Erlensame	—	—	2.08	3
Kiefernsame	—	—	4.15	1
Weisstannensame	—	—	4.47	1
Traube, ganze Frucht	8.4	3.6	5.19	7
Apfel, ganze Frucht	—	—	1.44	1
Birne „ „	—	—	1.97	1
Kirsche „ „	—	—	2.20	1
Stachelbeere, ganze Frucht	—	—	3.39	1
Erdbeere, ganze Frucht	—	—	3.40	1
III. Stroh.				
Winterweizen	7.0	4.5	5.37	18
Sommerweizen	6.1	3.0	4.45	7
Winterroggen	6.0	2.8	4.46	25
Sommergerste	10.0	3.0	5.35	30
Hafer	13.2	3.3	7.17	38
Erbse	6.8	3.4	5.13	23
Ackerbohne	7.9	3.7	5.35	13
Lupine	—	—	5.0	8

Bezeichnung der Pflanzen	Maximum	Minimum	Mittel	Zahl d. Analysen
IV. Wurzelgewächse.				
Kartoffeln	5.8	2.2	3.79	59
Futterrunkeln	14.1	4.4	7.58	19
Zuckerrübe	6.6	2.5	3.83	149
Weissrübe	14.0	4.9	8.01	32
Kohlrübe	—	—	5.76	2
Möhre	8.0	4.3	5.47	11
V. Blätter und Kraut der Wurzelgewächse.				
Kartoffel, fast reif	12.9	5.2	8.58	6
Futterrunkel	21.0	11.1	15,34	18
Zuckerrübe	29.2	8.3	14.88	25
Weissrübe	15.4	7.8	11.64	10
Möhre	17.8	8.4	13.41	8
VI. Handelspflanzen.				
Hopfen, Dolden	15.3	5.3	7.54	26
„ Blätter	23.4	10.5	17.20	9
„ Stengel und Ranken	6.4	3.1	4.56	6
„ ganze Pflanze	9.9	6.5	8.48	3
Tabakblätter[1])	23.0	8.5	17.16	63
Traubenmost	4.6	1.6	2.95	—
Rebblätter, Juni-August	7.4	4.5	5.90	18
„ im Herbst	9.5	7.0	8.32	6
Rebholz und Zweige	4.1	1.3	2.83	59
Theeblätter	6.1	4.2	5.20	12
VII. Gemüsearten.				
Spargel, Sprossen	10.5	5.5	7.26	4
Meerrettig	—	—	8.47	2
Kohlrabi	—	—	8.17	2
Weisskraut	—	—	9.62	3
Blumenkohl	—	—	8.35	3
Kopfsalat	19.0	17.4	18.0	3
Spinat	—	—	16.4	—
VIII. Fabrikprodukte.				
Weizenkleie	6.4	5.9	6.16	4
Malzkeime	7.7	6.7	7.35	3
Rüben-Presslinge	5.1	2.8	3.70	11
Rapskuchen	7.0	5.8	6.42	4
Leinkuchen	6.2	5.3	5.84	3

Bezeichnung der Pflanzen	Maximum	Minimum	Mittel	Zahl d. Analysen
IX. Forstprodukte.				
a. Holz und Aeste.				
Buche:				
10—20jähr. Stammholz ohne Rinde	0.56	0.38	0.46	9
mit Rinde	0.83	0.73	0.79	8
stärkere Aeste	1.24	0.94	1.10	2
schwächere Aeste	2.10	1.64	1.87	2
50—90jähr. Scheitholz	0.53	0.35	0.43	6
„ Knüppelholz	0.88	0.53	0.72	4
„ Reisholz	1.90	0.82	1.44	3
Eiche:				
15—25jähr. Stammholz ohne Rinde	0 53	0.41	0.48	13
stärkere Aeste	1.34	1.17	1.25	2
schwächere Aeste	1.80	1.76	1.78	2
50jähriges Stammholz ohne Rinde	—	—	0.35	—
stärkere Aeste	—	—	1.29	1
schwächere Aeste	—	—	1.98	1
345jähr. Stammholz ohne Rinde	—	—	0.24	1
starke Aeste, Holz	—	—	0.27	1
starke Aeste, Rinde	—	—	4.05	1
Birke:				
Holz ohne Rinde	0.64	0.21	0.33	6
50jähr. Scheitholz	—	—	0.33	1
„ Knüppelholz	—	—	0.35	1
„ Reisholz	—	—	0.75	3
Spitzahorn:				
8jähr. Stamm mit Rinde	—	—	0.97	2
Aeste	—	—	2.46	2
11 verschied. Laubhölzer v. 37 Jahren[2]), Holz	0.45	0.30	0.36	11
Zweige	2.7	1.4	2.04	11
Gemeine Kiefer:				
100jähriges Scheitholz	0.33	0.27	0.30	7
Knüppelholz	0.91	0.48	0.67	5
Reisholz	1.22	1.18	1.20	3
Strandkiefer:				
10—25jähriger Stamm	0.62	0.42	0.54	4

[1]) Der beträchtliche Gehalt der Tabakblätter an Mineralstoffen kann schon daraus entnommen werden, dass jede Cigarre eine Asche hinterlässt, deren Volumen nicht viel kleiner ist als sie selbst.

[2]) Alle aus einem Walde bei Nancy. H. Henry und Grandeau: Annales de la Station agronomique de l'Est, 1878, p. 117—144. v. Seckendorff, die forstlichen Verhältnisse Frankreichs, S 132.

Bezeichnung der Pflanzen	Maximum	Minimum	Mittel	Zahl d. Analysen
Lärche:				
Stamm ohne Rinde . .	0.25	0.14	0.17	6
Scheitholz mit Bast	—	—	0.24	1
Fichte:				
100jähriges Stammholz ohne Rinde . . .	0.26	0.17	0.21	9
Scheitholz mit Rinde	—	—	0.31	1
Knüppelholz m. Rinde	—	—	0.55	1
Reisholz mit Nadeln	—	—	2.15	—
Weisstanne:				
90jähriges Stammholz	—	—	0.24	2
Scheitholz	—	—	0.45	1
Knüppelholz . . .	—	—	0.48	1
Reisholz mit Nadeln	—	—	2.30	1
b. Rinden.				
Buche:				
10—20jähr. Stammrinde	3 13	2.15	2.64	2
50—90jähr. Stammrinde	3.47	3.08	3.27	2
220jährige Stammrinde	—	—	4.76	1
Eiche:				
15—25jähr. Stammrinde	3.77	2.74	3.15	4
50jähr. Borke . . .	—	—	8.24	1
345jähr. Stammrinde .	—	—	3.19	1
Rinde starker Aeste .	—	--	4.05	1
Eichenschälwald, 20jähr. Rinde	—	—	3.77	1
Birke:				
Rinde	3.4	0.62	1.38	6
Scheitholz, Rinde . .	—	—	0.76	1
Knüppelholz, Rinde . .	—	—	0.84	1
Starke Aeste, Rinde .	—	—	1.11	1
Schwache Aeste, Rinde	—	—	1.49	1
Rinde 11 verschiedener Laubbäume. . . .	9.3	2.3	6.37	11
Fichte, 100j. Stammrinde	1.84	1.37	1.58	2
Weisstanne, 90jähr. Stammrinde . . .	1.99	1.80	1.90	2
c. Blätter:				
Buchenblätter im Aug.	7.0	2.8	4.91	13
„ im Nov.	9.9	5.5	7.05	7
Eichenblätter im Juni .	—	—	4.11	1
Eichenblätter im Aug.	—	—	5.06	1
„ im Okt. .	—	—	5.20	1
Blätter v. 11 verschied. Laubhölzern, im Juni	8.9	4.5	6.34	11
Blätter einiger Laubbäume				
im Mai	7.8	3.8	5.62	4
im Sept. . . .	8.2	4.3	5.92	4
im Okt. . . .	11.7	4.6	7.05	4
* Ahornblätter im Aug.	—	—	11,53[1])	—
* Ulmenblätter „ „	—	—	9.80	—
* Pappelblätter „ „	—	—	9.22	—
Zitterpappel v. Juni .	—	—	8.87	—
* Weidenblätter im Aug.	—	—	8.22	—
* Lindenblätter „ „	—	—	7.99	—
* Akazienblätter „ „	—	—	7.09	—
Eschenblätter v. Juni	—	--	7.00	—
Vogelkirschblätter v. Juni	—	—	6.70	—
Haselnussblätter v. Juni	--	—	6.65	—
Hainbuchen v. Juni .	—	—	5.21	—
Feldahorn v. Juni .	—	—	4.68	—
Birkenblätter im Mai	—	—	3.84	--
„ im Sept.	—	—	4.30	—
„ im Okt.	—	—	4.68	—
Kiefernadeln, grün . .	2.41	1.48	1.93	8
Schwarzföhre:				
Nadeln, ganz jung .	1.91	1.63	1.79	3
„ 1 Jahre alt .	2.30	1.81	2.06	4
„ 2 Jahre alt .	2.90	2.30	2.62	4
„ 3 Jahre alt .	4.60	2.60	3.48	5
Lärchennadeln, grün .	6.0	2.5	3.53	5
Fichtennadeln grün .	3.6	1.94	2.55	8
d. Saatschulpflanzen.				
Ein — vierjähr. Buchenpflanzen	3.0	2.4	2.72	—
Einjähr. Kiefernpflanzen	—	—	2.44	—
Einjähr. Fichtenpflanzen	—	—	3.07	—
Zweijähr. „	—	—	2.54	—
Vierjähr. „	—	—	2.58	—
X. Streumaterialien.[2])				
Buchenlaubstreu . .	9.9	4.0	5.57	23
Eichenlaubstreu . .	—	—	5.36	2

[1]) Die mit * bezeichneten Aschen-Analysen mehrerer Blätter hat Professor Sprengel in Göttingen durchgeführt (Erdm. Journ. f. techn. Chem., 1830, 7. u. 8. Bd.). Die Procentangaben beziehen sich bei diesen auf Rohasche und auf den lufttrocknen Zustand der Blätter.

[2]) Vergl. E. Ebermayer, die gesammte Lehre der Waldstreu mit Rücksicht auf die chemische Statik des Waldbaues. Berlin, J. Springer.

Bezeichnung der Pflanzen	Maximum	Minimum	Mittel	Zahl d. Analysen	Bezeichnung der Pflanzen	Maximum	Minimum	Mittel	Zahl d. Analysen
Kiefernnadelstreu . .	2.0	1.07	1.41	14	Besenpfriemen . . .	—	—	1.81	2
Lärchennadelstreu . .	—	—	3.99	1	Riedgräser	13.7	4.8	6.98	12
Fichtennadelstreu . .	10.2	3.2	4.61	24	Binsen und Simsen . .	9.2	3.4	6.51	11
Weisstannennadelstreu .	5.3	2.0	3.78	5	Schilf	—	—	4.09	4
Moos	3.9	1.3	2.74	11	Seegras	33.5	11.2	17.26	23
Farrenkraut	7.9	4.3	6.49	9	Hungermoos (Cynomyce rangiferina) . . .	1.28	0.62	0.97	4
Haidekraut	3.3	0.84	2.08	11					

Vertheilung der Asche u. Aschenbestandtheile in den Waldbäumen.

Wie in allen Pflanzen, so finden sich auch in Bäumen Mineralstoffe von dem äussersten Wurzelende bis hinauf zur Blattspitze. Sie sind aber nicht gleichmässig vertheilt, sondern in den einzelnen Organen in sehr verschiedener Menge abgelagert.

Stets sind die Blätter am reichsten an Mineralstoffen, nächst diesen die Rinde mit Bast und Kambialschicht, dann folgen die Zweige und Aeste (Reisholz), und am aschenärmsten ist der Holzkörper. Sowohl im Holz der Stämme wie der Zweige wird das Aschenprocent um so kleiner je älter und stärker dieselben sind.

Im grossen Durchschnitt enthält die Trockensubstanz

der grünen Laubblätter ca.	4.5 %
„ „ Nadeln	2.5 „
„ abgestorbenen Herbstblätter (Laubstreu)	5.2 „
„ abgestorbenen Nadeln (Nadelstreu) .	3.5 „
„ Rinden der Laubbäume	4.0 „
„ „ „ Nadelholzbäume . . .	1.8 „
„ Samen	2.5 „
„ stärkeren Laubholzäste	1.0 „
„ schwächeren „	1.8 „
„ stärkeren Nadelholzäste	0.8 „
„ schwächeren „	1.6 „
des Stammholzes der Laubhölzer ohne Rinde	0.4 „
„ Stammholzes der Nadelhölzer ohne Rinde	0.24 % Reinasche.

Am wenigsten wechselt der Aschengehalt im Holze, mehr in der Rinde, in den Blättern und Nadeln der Holzgewächse.

Aus den vorhandenen Analysen lassen sich bezüglich der Vertheilung der Asche in den einzelnen Theilen der Waldbäume folgende allgemeine Gesetze ableiten.

Aschengehalt der Baumblätter. Wie schon bemerkt, bilden die Blätter den aschenreichsten Theil der Bäume. Sehr charakteristisch ist, dass diese Organe von ihrem Austreten aus der Knospe im Frühjahr bis zu ihrem Abfall im Herbst sowohl bezüglich ihrer organischen als auch hinsichtlich ihrer mineralischen Zusammensetzung bedeutende Veränderungen erleiden. So nimmt z. B. der gesammte Mineralstoffgehalt derselben mit fortschreitendem Alter zu; stets sind die jungen Blätter im Frühjahr ärmer an Mineralstoffen als das abgestorbene Laub im Herbste.

In den Blättern einer Rothbuche im botanischen Garten in München stieg nach Rissmüller die Aschenmenge vom Frühjahr (Mai) bis zum Herbst (Nov.) von 4.67 bis auf 11.42 % der Trockensubstanz; in den Blättern einer etwa 25-jähr. Buche in Hohenheim von 3.95 bis auf 6.93 %, in den Blätter einer Rothbuche in Aschaffenburg von 5.50 bis auf 9.91 %; die Blätter einer Kugelakazie enthielten im Mai 6.25, im Oktober 11.74 % Reinasche; in den Blättern einer Birke in Nancy stieg der Aschengehalt vom Mai bis Oktober von 3.84 bis 4.68 %; die getrockneten jungen Nadeln einer Schwarzföhre (Pin. austriaca) enthielten im Juni 1.63 %, im Oktober 2.25, die einjährigen Nadeln desselben Baumes hinterliessen im Mai 1.81, im Oktober 2.30, die zweijährigen Nadeln im Mai 2.72, im Oktober 2.59, die dreijährigen im Mai 3.12, im Oktober 3.28 % Reinasche. In Hohenheim fanden sich in 1, 2, 3 und 4jähr. Kiefernadeln eines und desselben Baumes 2.08 — 1.56 — 1.85 und 2.08 % Reinasche.

Die Vermehrung des Aschengehaltes der Blätter mit dem Alter wird hauptsächlich durch eine Zunahme derselben an Kieselsäure und Kalk bedingt.

Mit der Erhebung über die Meeresfläche vermindert sich im Allgemeinen der Aschengehalt der Blätter und Nadeln ziemlich beträchtlich. R. Weber fand in Buchenblättern des bayerischen Waldes

in 500 m Höhe 4,99 % Reinasche,
„ 1043 m „ 2,84 „ „
„ 1334 m „ 3,94 „ „

Lärchennadeln enthielten:

in 117 m Höhe 6,02 % Reinasche,
„ 476 m „ 3.57 „ „
„ 880 m „ 2.77 „ „
„ 1068 m „ 2.49 „ „

Selbst die abgefallenen Blätter und Nadeln (die Waldstreu) sind in Hochlagen (Gebirge) im Allgemeinen aschenärmer als in Tieflagen, was

von mir an der Buchenlaubstreu und der Fichtennadelstreu nachgewiesen worden ist (vergl. meine „Lehre der Waldstreu" S. 89). Es kann an hochgelegenen Gebirgsorten der Mineralstoffgehalt der grünen und abgefallenen Blätter und Nadeln bis zur Hälfte geringer sein als im Tieflande.

Der Einfluss der Höhenlage auf die Aschenmenge macht sich auch beim Wiesengras geltend; Wiesenheu enthält im Mittel 6.98, Alpenheu dagegen nur 3.49 % Reinasche.

Mittlere procentische Zusammensetzung der Asche der lebenden und abgestorbenen Baumblätter im vollkommen trocknen Zustande.

Bezeichnung der Blätter	Zahl d. Analysen	Reinasche	In 100 Theilen der Reinasche:								
			K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	Mn_3O_4	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl
Buchenblätter im Aug.	13	4.91	20.17	1.63	29.12	7.45	0.88	0.98	8.38	2.41	28.65	0.10
„ im Nov.	7	7.05	7.69	0.20	40.65	4.06	1.33	0.23	5.70	3.66	34.55	0.29
Buchenlaubstreu . .	23	5.43	4.90	1.06	45.31	6.56	3.14	0.74	5.16	2.11	31.01	—
Eichenblätter im Juni	1	4.51	22.39	3.94	47.04	2.96	3.10	—	12.39	2.96	5.21	—
Eichenlaubstreu . .	2	5.36	7.47	2.78	37.15	9.23	2.31	1.92	4.30	1.97	33.34	—
Birkenblätter vom Mai	1	3.84	25.54	0.43	28.72	4.40	0.72	—	17.46	5.19	1.73	—
„ vom Okt.	1	4.68	2.88	4.57	50.76	16.41	1.18	—	8.63	3.21	2.54	—
Blätter von 11 Sorten Laubhölzern . . .	11	6.34	21.20	4.09	44.82	6.94	2.43	0.59	9.60	3.53	6.90	—
Kiefernadeln am Baum	8	1.93	29.97	0.77	23.85	6.88	6.97	7.36	16.00	4.77	3.36	—
Kiefernadelstreu .	14	1.41	10.53	3.07	37.61	9.84	4.67	2.38	8.48	3.94	15.08	—
Schwarzföhre Nadeln, ganz jung .	3	1.79	21.84	3.56	29.28	16.93	1.40	—	18.03	5.66	2.69	—
„ 1 Jahr alt	4	2.06	11.10	1.80	56.58	7.45	1.59	—	11.47	5.49	3.37	—
„ 2 „ „	4	2.62	6.50	2.10	59.85	10.54	1.69	—	10.00	5.79	3.52	—
„ 3—4 J. alt	5	3.48	1.60	0.72	66.27	12.15	1.51	—	8.57	5.35	4.02	—
Lärche, Nadeln am Baum	5	3.53	22.75	1.52	26.44	10.43	2.60	—	16.24	3.67	16.79	—
Lärchennadelstreu . .	1	3.99	4.57	1.36	21.98	6.91	2.80	—	3.74	1.62	57.02	—
Fichte, Nadeln a. Baum	8	2.55	29.61	1.38	20.47	8.30	1.63	1.02	14.73	2.57	20.17	0.12
„ „ v. Sept.	1	2.93	19.55	2.66	19.04	12.16	3.92	0.63	10.23	2.88	28.93	—
Fichtennadelstreu . .	24	4.61	3.32	1.03	39.81	4.45	2.97	0.43	4.99	1.63	45.01	—
Weisstannennadelstreu	5	3.78	8.31	1.53	59.30	7.70	2.56	—	8.28	2.42	7.72	—
Nadeln v. einer 90jähr. Weisstanne[1]) . .	1	3.064	14.48	0.67	11.42	8.46	4.94	35.53	9.59	8.68	6.23	—
Nadeln v. einer 140jähr. Weisstanne aus dem bayerischen Walde, im Sept. gefällt[2]) .	1	2.44	22.63	2.23	28.21	14.49	7.42	4.81	9.53	7.91	2.77	—

[1]) Schröder. forstchem. Untersuchungen, 1878; S. 19.

[2]) Forst- u. Jagdztg. 1881, Januarheft, S. 3.

Aus diesen Zahlen kann man erkennen, dass die mineralische Zusammensetzung der Blätter und Nadeln mit steigenden Alter fortwährendem Wechsel unterliegt. Die Reinasche der ganz jungen Blätter und Nadeln ist im Frühjahr stets viel reicher an Kali und Phosphorsäure, als die Reinasche derselben Blätter im Herbst; anfangs vermindert sich mit der weiteren Entwickelung die procentische Menge rasch, später langsamer, so dass in der Regel schon im Juni kaum halb so viel Kali und Phosphorsäure vorhanden ist als im Mai. Vor dem Abfall der Blätter wandert der grösste Theil der noch vorhandenen kali- und phosphorsauren Salze (mit Stärkemehl und Eiweiss) aus, und werden theils zur Frucht- und Samenbildung verwendet, theils in den Zweigen, Aesten und im Stamm als Reservestoffe abgelagert, um im folgenden Frühjahre wieder zur Ausbilduug der ersten Knospen, Blätter und Triebe zu dienen. Während so die Blätter mit zunehmendem Alter ärmer an Kali und Phosphorsäure werden, nimmt dafür der Gehalt an Kalk und Kieselsäure mehr und mehr zu. Durch die abgefallenen Blätter und Nadeln wird somit dem Waldboden ein sehr kalk- und kieselsäurereiches, aber ein kali- und phosphorsäurearmes Material zugeführt. Je jünger die grünen Blätter und Nadeln sind, desto weniger Kieselsäure und Kalk enthalten sie, desto reicher sind sie an Phosphorsäure und Kali.

Beachtenswerth ist, dass die Blätter der Laubbäume beträchtlich reicher an Mineralstoffen sind, als die der Nadelbäume; in der Trockensubstanz der ersteren findet man 4 bis über 10 %, in der der letzteren nur 2 bis 3.5 % Reinasche. Am aschenreichsten sind die Ahornblätter, dann foigen die Ulmen-, Weiden- und Lindenblätter, die Pappel-, Eschen-, Erlen-, Weissbuchen-, Rothbuchen- und Eichenblätter. Die Birkenblätter, welche im trockenen Zustande nur 4 bis höchstens 5 % Asche enthalten, nähern sich den Nadeln der Coniferen.

Erwägt man, dass auch im Holze und besonders in der Rinde der Nadelhölzer durchgängig weniger Asche enthalten ist, als in den Laubhölzern, so erklären sich dadurch die geringen Ansprüche, welche die Nadelhölzer im Vergleich zu den Laubhölzern an den Mineralstoffgehalt des Bodens machen. Am aschenärmsten ist die gemeine Kiefer (Pin. sylv.), die bekanntlich auch als die genügsamste Holzart bekannt ist. Die Birke enthält sowohl in den Blättern als in der Rinde beträchtlich weniger Mineralstoffe als die meisten anderen Laubhölzer und schliesst sich den Nadelhölzern an.

Ein Boden, der durch starke Streunutzung arm an Mineralstoffen und an Stickstoffnahrung wurde, ist für die mineralstoffbedürftigeren Laubbäume nicht mehr geeignet; diese werden in solchen Fällen durch die genügsamere Fichte und Kiefer verdrängt.

Aschengehalt der Waldstreu. Wie gross der Verlust des Bodens an Mineralstoffen durch Streunutzung werden kann, geht aus den Aschen-Analysen der Waldbodendecke hervor. Mit je 100 Gewichtstheilen vollkommen trockener Laubstreu (Buchen- und Eichenlaub) werden aus dem Walde durchschnittlich über 5, mit Fichten-, Tannen- und Lärchennadelstreu 4 bis 4½, mit Moos gegen 3, mit Kiefernadeln gegen 1½ Gewichtstheile Mineralstoffe entfernt.[1]) In demselben Verhältniss nimmt der Düngerwerth der Waldstreusorten ab. Haidekraut und Besenpfriemen zeichnen sich durch Armuth an Mineralstoffen aus, ihre Trockensubstanz enthält nur 2—3 %, oft noch weniger; am aschenärmsten ist das sog. Hungermoos mit kaum 1 % Asche. Weit werthvoller sind wegen des höheren Mineralstoffgehaltes die Farnkräuter, Riedgräser, so wie Binsen und Simsen, welche in ihrer Trockensubstanz 6—7 % Asche enthalten.

Den Einfluss starker Streunutzung auf den Stickstoff- und Mineralstoffgehalt des Stammholzes und der Aeste hat J. Schröder durch vergleichende chemische Untersuchung einer 80jährigen Rothbuche, die auf geschontem und nicht geschontem Boden gewachsen war, (dem 12 Jahre lang jährlich die Streudecke entzogen wurde), nachgewiesen. Es ergab sich sowohl im Scheitholz, als im Knüppel- und Reisholz nicht nur eine Abnahme an Stickstoff (Eiweissstoffen), sondern auch eine Verminderung der Aschenmenge und namentlich eine Abnahme an Kali und Phosphorsäure.

Es enthielt nämlich 1 Festmeter in Gramm:

	Reinasche	K_2O	CaO	MgO	P_2O_5
Scheitholz, nicht berecht .	2478	861	897	198	215
„ berecht . . .	1818	441	787	163	84

Bliebe die gesammte Kali- und Phosphorsäuremenge (mit den Eiweissstoffen) in den abgefallenen Blattorganen zurück, so wäre der Düngerwerth der Waldbodendecke viel grösser als er thatsächlich ist.

Die Blätter von Bäumen und Sträuchern, welche im Hochsommer bei anhaltend trockener Witterung wegen ungenügender Wasserzufuhr frühzeitig dürr werden und vertrocknen, verhalten sich nicht ganz so wie die Herbstblätter. Prof. Kraus in Halle hat nachgewiesen, dass in sommerdürren Blättern der Phosphorsäure- und Stickstoffgehalt noch eben so gross ist als in den grünen Blättern, dass dagegen ihr Kaligehalt (und Stärk-

[1]) Ueber den Verlust des Bodens durch Streunutzung an Stickstoffnahrung vergl. S. 59.

mehlgehalt) ebenso weit gesunken ist, als in den abgestorbenen Herbstblättern. Es wandern also in den sommerdürren Blättern blos die Kalisalze zum grössten Theile aus, während die Phosphorsäure mit den Eiweissstoffen zurückbleibt.

Erfrorne junge Buchenblätter im Mai verhalten sich nach Schröder's Untersuchungen ebenso wie sommerdürre Blätter.

Aschengehalt der Baumrinden. Nach den Blättern ist die Rinde der Bäume am reichsten an Mineralstoffen, und zwar ist ohne Ausnahme in allen Altersstufen der Gesammtaschengehalt der Rinde bedeutend grösser als der des zugehörigen Holzkörpers. Je älter der Baum wird, desto aschenreicher ist die Stammrinde im Verhältniss zum Holze.

In der Regel enthält die Rinde der Laubhölzer beträchtlich mehr Mineralstoffe als die der Nadelhölzer. In der Trockensubstanz der ersteren findet man 3 bis 8 %, in der der letzteren nur 1.5 bis 3 % Reinasche. Die Birke macht wieder unter den Laubhölzern eine bemerkenswerthe Ausnahme, denn die Stammrinde derselben ist überaus arm an Asche; Rinde von 50jährigem Scheitholz enthielt nur 0.76, von Knüppelholz 0.84 und von stärkeren Aesten 1.11 % Reinasche, mithin sogar weniger als die Fichtenrinde.

Meistens ist der Aschengehalt der Stammrinde beträchtlich geringer als der der Astrinden. In der Stammrinde nimmt der Aschengenhalt von unten nach oben (vom Wurzelstock nach dem Gipfel), dann von aussen nach innen zu.

Mittlere procentische Zusammensetzung der Asche der Baumrinden.

Bezeichnung der Rinden	Zahl d. Analysen	Reinasche	In 100 Theilen Reinasche:									
			K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	Mn_3O_4	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl
Buche:												
10—20j. Stammrinde	2	2.64	15.10	0.86	55.49	5.08	1.02	—	6.70	0.80	15.0	—
50—90j. Stammrinde	2	3.27	5.89	0.35	69.28	4.78	0.62	—	2.04	0.21	16.87	—
220jähr. Stammrinde	1	4.76	10.86	0.84	67.89	6.58	0.52	—	2.49	0.06	10.76	—
Eiche:												
15—25j. Stammrinde	4	3.15	7.29	1.13	76.52	4.79	1.40	—	4.34	1.49	1.33	0.41
50jähr. Stammrinde .	1	7.20	4.36	0.34	92.82	1.19	0.29	—	0.39	0.27	0.55	—
345jähr. Stammrinde	1	3.19	5.67	0.35	89.24	2.70	0.54	—	0.56	0.49	0.41	—
Rinde starker Aeste .	1	4.05	8.12	1.83	81.83	2.79	0.73	—	2.79	1.26	0.65	—
Eichenschälwald:												
20jähr. Rinde . . .	1	3.77	8.30	0.49	81.59	4.46	0.84	—	2.75	0.68	0.68	0.89
Rinde von 11 Laubhölzern	11	6.37	4.42	1.06	83.19	14.02	1.36	—	2.59	1.55	1.81	—

Bezeichnung der Rinden	Zahl d. Analysen	Reinasche	In 100 Theilen Reinasche.									
			K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	Mn_3O_4	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl
Birke, Rinde . . .	6	1.37	13.79	0.55	49.31	8.75	1.28	10.34	8.70	0.97	5.68	0.10
Fichte, Stammrinde	2	1.57	10.39	1.85	50.16	5.69	2.97	13.31	3.02	2.27	10.22	0.12
„ Rinde m. Bast u. Kambium	1	2.35	11.53	0.66	66.36	11.88	1.97	1.77	3.40	1.37	1.06	—
Weisstanne, Stammrinde . . .	2	1.90	20.31	0.46	13.82	6.59	3.79	40.83	7.96	2.81	3.44	—
„ Rinde (144j.) mit Bast und Kambium [1])	1	1.31	29.28	2.16	35.17	18.50	1.04	—	9.16	4.69	0.00	—

Die procentische Zusammensetzung der Rindenaschen gewährt manches Interesse. **Die meisten Rindenaschen sind im Vergleich zur** Asche der lebenden **grünen Blätter und des Holzes sehr arm an Kali,** Phosphorsäure und **Magnesia, dagegen sehr reich an Kalk und Kieselsäure.** Dieser Charakter tritt **mit zunehmendem Alter bei den Laubhölzern viel** entschiedener hervor **als bei den Nadelbäumen. In der Asche der Buchen**rinde steigt der Kalk**gehalt zuweilen bis gegen 70 %, in der Asche der** Eichenrinde sogar **bis über 90 %. Gleichzeitig ist dann die Menge der** Magnesia sehr ver**mindert, was bei den Nadelhölzern weit weniger der Fall** ist. Die Asche der **inneren Rindenschichten ist stets reicher an Kali und** Phosphorsäure als **die Asche der äusseren Borkenschuppen. Kieselsäure** betheiligt sich an **der Zusammensetzung der Rindenasche nicht bei allen** Holzarten in gleichem Grade. Am reichsten daran ist die Asche der Buchenrinden; die Aschen der Eichen- und Nadelholzrinden stehen in dieser Beziehung der Buchenrindeasche sehr nach.

Aschengehalt des Holzes. Das Holz bildet den aschenärmsten Theil der Bäume. In der Trockensubstanz desselben findet man nur zwischen 0.2 und 0.5 % Reinasche; bei gleichem Alter ist das Holz der Laubbäume durchschnittlich etwas reicher an Mineralstoffen als das Holz der Nadelbäume. Im Stammholz der Laubbäume (ohne Rinde) schwankt der Gehalt an Reinasche zwischen 0.33 % (Birke) und 0.46 % (Rothbuche), im Stammholz der Nadelhölzer zwischen 0.17 und 0.30 % der Trockensubstanz. Mit höherem Alter nimmt der Aschengehalt des Holzes etwas ab. So enthält z. B. die Trockensubstanz von entrindetem Buchenstammholz in einem Alter von

10	20	50	90	220 Jahren
0.56	0.46	0.36	0.45	0.37 % Reinasche.

[1]) Forst- u. Jagdztg., 1881, S. 2.

Scheitholz ist deshalb stets aschenärmer als Knüppelholz und dieses enthält weniger Mineralstoffe als Reisholz. Im ersten Sortiment beträgt der Aschengehalt durchschnittlich 0.4, im zweiten 0.6, im dritten 1.5 bis 2% der Trockensubstanz. Ebenso findet eine Zunahme des Aschengehaltes von den älteren nach den jüngeren Holzschichten statt; das Kernholz ist an Mineralstoffen etwas ärmer als das jüngere Splintholz, und das untere Stammende aschenärmer als der obere Stammgipfel. Die Trockensubstanz von Eichenkernholz enthält z. B. 0.22, vom Eichen-Splintholz 0.50, vom Lärchenkernholz 0,098, vom Splintholz 0.23% Reinasche. Im Cambium und in der Bastschichte steigt der Gehalt an Mineralsalzen so beträchtlich, dass sich in der Trockensubstanz derselben 4—6%, also fast eben so viel Reinasche findet, wie in den Blättern.

Bei jungen (15—20jährigen) Bäumen lassen sich auch Schwankungen im Aschengehalte des Holzes in den verschiedenen Jahreszeiten nachweisen. So hat sich ergeben, dass im entrindeten Stamme junger Buchen die Reinasche vom Januar bis Ende Juni von 0.503 auf 0.383% der Trockensubstanz fiel, um dann wiederum in den letzten Monaten des Jahres zu steigen.

Endlich hat auf den Aschengehalt des Holzes auch die Güte (Bonität) des Bodens Einfluss. Auf mineralisch kräftigem, geschontem Boden ist der Mineralstoffgehalt des Holzes etwas grösser als auf mineralisch schlechtem Boden; ebenso vermindert sich im Holze der Aschengehalt in Folge starker Streunutzungen, was von J. Schröder für Buchenscheitholz nachgewiesen wurde.

Mittlere procentische Zusammensetzung der Asche des Holzes.

Bezeichnung der Holzsorten	Zahl d. Analysen	Reinasche	In 100 Theilen der Reinasche:									
			K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	Mn_3O_4	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl
Buche:												
10—20j., Stammholz ohne Rinde . . .	9	0.46	30.86	2.01	28.85	11.83	1.07	5.26	14.72	2.87	2.42	0.09
mit Rinde . . .	8	0.79	19.55	1.98	46.40	7.24	0.95	5.65	8.54	2.28	7.37	0.04
50—90jähr., Scheitholz	6	0.43	28.62	1.91	37.65	11.23	1.25	5.08	6.76	1.37	5.98	0.01
„ „ Knüppelholz	4	0.72	23.08	1.57	41.62	9.98	1.00	4.23	9.73	1.26	7.77	0.01
„ „ Reisholz. .	3	1.44	18.97	1.44	39.84	8.57	1.24	4.82	13.02	1.43	10.64	0.04
200jähr., Scheitholz .	1	0.38	26.48	2.23	41.60	19.58	1.25	1.48	5.74	0.87	0.82	—
„ Knüppelholz	1	0.86	31.82	2.62	38.24	16.00	1.31	2.44	3.95	1.47	2.15	—
Eiche:												
15—25j., Stammholz ohne Rinde . . .	13	0.48	34.78	2.36	22.44	16.54	0.62	2.69	16.98	2.75	0.71	0.32

Bezeichnung der Holzsorten.	Zahl d. Analysen	Reinasche	In 100 Theilen der Reinasche:									
			K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	Mn_3O_4	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl
50jähr., Stammholz ohne Rinde . . .	1	0.35	33.17	8.30	29.90	6.93	1.50	0.64	11.48	2.14	5.17	—
345jähr., Stammholz ohne Rinde . . .	1	0.24	45.65	13.84	23.96	2.87	1.77	—	3.54	3.42	4.93	—
Eichenschälwald, 20jähr. Schälholz	1	0.41	34.96	4.42	24.51	11.60	1.35	—	15.87	5.06	2.23	—
„ Reisholz.	1	1.76	17.20	1.03	52.70	11.68	1.13	—	12.60	2.11	1.54	—
Birke:												
Holz ohne Rinde . .	6	0.33	23.60	2.27	29.03	16.48	0.90	8.66	14.71	1.69	1.99	0.66
50jähr. Scheitholz. .	1	0.33	17.74	0.70	33.00	14.16	1.19	16.54	7.86	0.58	8.23	—
„ Knüppelholz .	1	0.35	19.26	0.52	32.08	14.33	1.26	16.19	10.14	0.77	5.50	—
„ Reisholz . .	3	0.75	21.03	1.10	28.33	13.11	1.83	11.18	15.88	1.46	6.08	—
11 verschiedene Laubhölzer	11	0.36	8.88	2.43	71.52	5.34	1.82	0.34	4.18	1.84	3.75	—
Kiefer:												
ca. 100jähr., Scheitholz	7	0.30	14.31	0.99	53.64	10.69	0.11	3.34	6.05	3.51	2.61	—
„ Knüppelholz	5	0.67	16.89	1.31	50.25	9.73	0.18	2.69	7.83	4.22	1.62	—
„ Reisholz. .	3	1.20	20.75	2.55	39.13	10.80	1.60	1.36	11.53	3.34	6.88	—
Lärche:												
Stammholz ohne Rinde	6	0.17	23.57	1.70	45.14	13.20	3.04	—	7.68	2.05	3.23	—
Scheitholz mit Bast .	1	0.24	23.41	3.24	48.34	7.87	3.02	—	8.24	1.40	4.50	—
Fichte:												
100jähr., Stammholz ohne Rinde . . .	9	0.21	19.66	1.37	33.97	11.27	1.42	23.96	2.42	2 64	2.73	0.07
Scheitholz mit Rinde .	1	0.31	14.15	1.33	46.04	7.21	2.70	17.48	3.46	1.67	5.79	0.17
Knüppelholz mit Rinde	1	0.55	20.38	1.30	35.73	9.04	1.85	17.92	5.68	1.52	6.10	0.47
Reisholz mit Nadeln .	1	2.15	13.06	1.23	19.55	6.13	2.03	9.53	8.72	3.45	35.57	0.73
120jähr.[1]), Kernholz .	1	0.21	18.95	1.99	40.57	14.70	2.13	5.13	5.47	3.73	7.33	—
Splintholz.	1	0.27	27.05	3.10	28.22	13.95	5.34	—	6.65	4.06	11.63	—
Reisholz ohne Nadeln	1	0.61	18.35	0.24	48.41	15.33	3.04	4.00	5.22	2.09	3.32	—
45jähr. aus dem bayer. Walde, entrindetes Holz	1	0.21	22.40	1.40	51.12	11.71	1.82	1.31	3.87	3.87	2.50	—
Fichte aus den bayer. Alpen (Dolomit, Hohenschwangau) Holz. v. unt. Stammtheile	1	0.18	23.76	0.91	62.17	4.03	1.36	—	2.51	3.60	1.66	—
Weisstanne:												
90jähr., Stammholz .	2	0.24	39.87	0.90	11.14	9.55	0.73	28.56	6.13	1.80	1.33	—
„ Scheitholz. .	1	0.45	32.25	0.53	12.51	8.43	2.26	33.65	5.92	2.26	2.19	—
„ Knüppelholz .	1	0.48	26.47	0.73	12.59	7.39	2.57	36.72	8.35	2.42	2.76	—
„ Reisholz mit Nadeln . .	1	2.30	17.76	0.73	11.06	7.76	5.15	32.34	9.79	6.59	8.84	—
144jähr.)[2], Kernholz .	1	0.29	51.04	5.10	25.89	9.97	1.42	—	2.31	2.11	2.16	—
„ Splintholz. .	1	0.27	35.72	1.95	28.48	14.51	1.37	—	9.51	6.90	1.56	—
„ Reisholz ohne Nadeln. . .	1	0.80	22.70	2.08	35.83	17.59	5.72	2.27	7.36	4.24	7.21	—

[1]) Aus dem bayerischen Walde (Granitboden), Forstrevier Hohenau; untersucht von Dr. R. Weber, Forst- u. Jagdztg., 1881, Januarheft.

[2]) Desgl.

Die vorwiegenden und werthvollsten Mineralstoffe der Holzaschen sind sonach: Kali, Kalk, Magnesia und Phosphorsäure. Der Kaligehalt ist in den Aschen der Hölzer grösser als in den Aschen der Blätter, Rinden und Zweige. Die Asche der Laubhölzer zeichnet sich durch grösseren Kaligehalt aus als die Asche der Nadelhölzer. Die letztere besteht zu ca. $^1/_3$ (30 %) aus Kali, in der Nadelholzasche beträgt der Kaligehalt gegen 15—20 %, nur die Asche des Weisstannenholzes ist bisweilen sogar kalireicher als die Buchenasche, während die Asche des Birkenholzes kaum mehr Kalisalze enthält als die Kiefern- und Fichtenholzasche.

Obgleich die Holzaschen weit kalkärmer sind als die Rindenaschen, so bilden doch die Kalksalze in der Regel den Hauptbestandtheil der Holzasche; in der Asche der Laubhölzer schwankt der Kalkerdegehalt zwischen 24 bis gegen 70 %, in der Asche der Nadelhölzer zwischen 12 und 50 %. Die Asche des Weistannenholzes ist auffallend arm an Kalksalzen, es sinkt hier der Kalkgehalt sogar beträchtlich unter den Kaligehalt. Im Allgemeinen ist der Kalkgehalt der Holzasche um so grösser, je geringer ihr Kaligehalt ist, und um so kleiner, je mehr der Kaligehalt zunimmt.

Phosphorsäure ist in der Asche der Hölzer in grösserer Menge enthalten als in der Asche der Rinden. Die Asche der Laubhölzer ist meist reicher an Phosphorsäure als die Asche der Nadelhölzer; in den Laubholzaschen schwankt der Phosphorsäuregehalt zwischen 4 und 17 %, in den Nadelholzaschen zwischen 3 und 10 %. Im Kernholz findet sich Phosphorsäure in geringeren Mengen als im Splinte.

Charakteristisch für die Holzaschen ist der unbedeutende Kieselsäuregehalt und die äusserst geringen Mengen von Chlorverbindungen. Am reichsten an Kieselsäure ist die Buchenholzasche.

Im Frühjahr (April und Mai), also während der Entwickelung der Blätter und jungen Triebe, ist der Kaligehalt der Holzasche am geringsten, während dafür der Kalkgehalt entsprechend zunimmt; der Phosphorsäuregehalt der Holzasche erreicht dagegen im Mai und Juni sein Maximum. An jungen Bäumen lassen sich diese Differenzen in der Zusammensetzung der Asche leichter nachweisen als an alten Bäumen.

Aschengehalt der Aeste und Zweige.

Da die Rinde stets viel mehr Mineralstoffe enthält, als das von ihr bedeckte Holz, so muss der Gesammtaschengehalt in den Holzsortimenten um so grösser werden, je mehr Rinde im Verhältniss zum Holz vorhanden ist, je geringer also ihr Durchmesser ist. Dadurch erklärt sich, warum der

Aschengehalt mit abnehmender Stärke des Stammes und der Aeste zunimmt, warum Astholz beim Verbrennen mehr Asche hinterlässt als Stammholz und die dünnen Baumzweige mehr Asche geben als die stärkeren Aeste. Mit dem Alter der Bäume nimmt der Aschengehalt in den Aesten und Zweigen etwas ab. So fand R. Weber bei der Rothbuche in der Trockensubstanz in einem Alter von

	10	20	50	90	220 Jahren
in stärkeren Aesten .	1.24	0.94	0.76	0.88	0.86 % Reinasche
in schwächeren Aesten	1.64	2.10	1.90	1.62	— „ „

Durch Astholz (Wellenholz) werden somit dem Walde weit mehr Mineralstoffe entzogen als durch eine gleiche Quantität Knüppelholz oder Scheitholz.

Wie das Holz und die Blätter, so sind auch die Aeste der Laubbäume mineralstoffreicher als die Aeste der Nadelbäume. Eine Ausnahme macht wieder die Birke, welche wesentlich ärmer an Mineralstoffen ist, als die übrigen Laubbäume und sich den Nadelhölzern anschliesst. Unter den letzteren steht wieder die Weisstanne oben an.

Mittlere procentische Zusammensetzung der Asche der Aeste und Zweige.

Bezeichnung der Holzarten	Zahl d. Analysen	Reinasche	In 100 Theilen der Reinasche.									
			K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	Mn_3O_4	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl
Buche, 10—20jähr., stärkere Aeste. .	2	1.09	24.41	3.32	35.83	9.70	0.74	—	17.16	3.40	5.44	—
schwächere Aeste	2	1.87	24.65	2.07	36.33	9.40	0.84	—	15.89	3.57	7.25	—
Eiche, 15—25jähr., stärkere Aeste mit Rinde . . .	2	1.25	19.48	1.48	53.37	8.36	0.92	1.74	11.27	2.74	0.64	—
schwächere Aeste mit Rinde . .	2	1.78	19.52	2.02	50.93	10.84	1.11	1.66	9.45	2.67	1.14	—
„ 50jährige, stärkere Aeste mit Rinde . . .	1	1.29	20.97	3.08	51.03	9.13	1.24	0.45	11.23	1.69	1.18	—
schwächere Aeste mit Rinde . .	1	1.98	17.20	1.03	52.71	11.68	1.13	—	12.60	2.11	1.54	—
„ 350jährige, stark. Aeste, Holz	1	0.27	56.39	3.74	18.06	4.56	1.61	—	9.18	3.94	2.52	—
„ „ Rinde	1	4.05	8.12	1.83	81.83	2.79	0.74	—	2.79	1.26	0.65	—
Birke, 50jährige, Aeste v. 3—7 cm mit Rinde . .	1	0.45	21.95	0.87	30.76	15.07	0.81	—	13.25	0.94	3.34	—
Aeste v. 1—3 cm mit Rinde . .	1	1.49	18.56	1.07	40.39	10.53	1.27	—	11.53	0.71	4.13	—
Aeste von unten $^1/_2$ cm mit Rinde	1	1.12	19.07	1.32	24.68	11.16	3.30	—	17.63	2.18	10.18	—

Bezeichnung der Holzarten	Zahl d. Analysen	Reinasche	In 100 Theilen der Reinasche:									
			K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	Mn_3O_4	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl
11 verschiedene Laubhölzer, ca. 37 Jahre alt, Zweige . . .	11	2.04	9.41	1.43	71.74	6.06	1.66	—	4.98	1.84	2.67	—
Gemeine Kiefer:												
Zweige, 15—17 mm	1	0.66	15.47	1.43	45.43	9.10	—	—	8.65	5.77	1.31	—
„ 10—12 mm	1	0.91	19.67	1.85	45.31	6.03	—	—	9.78	4.11	0.56	—
„ 5—7 mm	1	1.18	19.59	2.01	45.23	9.66	—	—	9.61	3.86	2.90	—
Astholz, vegetirend	1	1.22	25.71	3.42	26.17	10.90	3.65	—	11.60	4.22	11.63	—
„ abgestorb.	1	0.99	4.32	1.18	37.13	4.48	8.32	—	3.01	2.97	36.80	—
Fichte:												
Aeste über 1 cm mit Rinde	1	0.97	13.96	3.75	40.93	7.89	2.20	—	4.02	1.19	10.97	0.38
Aeste unter 1 cm mit Rinde . . .	1	1.87	18.07	1.88	22.15	6.98	4.77	—	9.20	3.13	24.43	0.35
Abgestorb. Zweige .	1	1.82	5.95	—	34.10	8.92	3.97	—	9.64	8.82	28.04	—
Weisstanne:[1])												
Aeste über 1 cm Durchmesser { Holz	1	0.30	28.91	0.47	13.52	9.41	1.04	32.27	11.10	1.90	1.38	—
Aeste über 1 cm Durchmesser { Rinde	1	2.74	20.51	0.51	11.48	5.96	5.78	29.80	9.40	2.09	14.47	—
Aeste unter 1 cm mit Rinde	1	2.36	24.45	1.04	9.56	6.27	5.94	24.45	10.37	3.22	14.70	—

Die Asche der Aeste und Zweige hat in ihrer Zusammensetzung viel Aehnlichkeit mit der Asche des Stammholzes. Beide sind reich an werthvollen mineralischen Nährstoffen: an Kali, Phosphorsäure, Kalk und Magnesia.

Die Asche des Astholzes verdankt ihren ziemlich beträchtlichen Kali- und Phosphorsäuregehalt vorzugsweise dem Holzkörper, weniger der Rinde. Deshalb ist auch die Asche der dicken (älteren) Aeste nicht wesentlich verschieden von der Asche der schwächeren (jüngeren) Aeste.

Sehr bezeichnend für die Aeste ist, dass sie sich bei ihrem allmählichen Absterben durch zu starke Beschattung (bei der natürlichen Reinigung der Bestände) wie die Herbstblätter verhalten. Auch bei diesen wandert vor dem Dürrwerden der grösste Theil des Kalis und der Phosphorsäure in den Stamm zurück, während der Kalk- und Kieselsäuregehalt sich entsprechend vermehrt. Die oben mitgetheilten Aschenanalysen abgestorbener Kiefern- und Fichtenzweige lehren, dass das abgefallene dürre Lesecholz, welches einen wesentlichen Theil der Bodendecke des Waldes bildet, noch weit ärmer an mineralischen Nährstoffen ist als die Streudecke.

Aschengehalt der Samen und Zapfen der Waldbäume.

Von Früchten und Samen der Holzgewächse wurden bis jetzt nur wenige

[1]) Schröder, Forstchem. Untersuchungen, Heft 1, S. 19.

Aschen-Analysen ausgeführt. Der Mineralstoffgehalt der Samen ist viel grösser als der des Holzes und übertrifft sogar den der Aeste und Zweige. Die Samen der Nadelhölzer erwiesen sich bis jetzt stets aschenreicher, als die der Laubhölzer. Während die Trockensubstanz der Nadelholzsamen (Kiefer, Weisstanne) 4—4 ½ % Asche lieferte, fanden sich in den Laubholzsamen nur 2—2 ½ % Asche.

Mittlere procentische Zusammensetzung der Waldsamen-Aschen.

Bezeichnung der Samen	Zahl d. Analysen	Reinasche	In 100 Theilen Reinasche:								
			K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl
Rosskastanie	2	2.36	59.01	—	11.60	0.50	—	22.42	1.42	0.18	6.30
Aechte Kastanie, Kern	1	2.38	56.69	7.12	3.87	7.47	0.14	18.12	3.85	1.54	0.52
Eiche	2	2.18	64.14	0.63	6.91	5.29	1.01	14.89	4.17	1.07	1.76
Erle	3	2.08	34.74	1.44	30.22	9.24	2.91	13.33	3.62	3.92	0.12
Buche	1	2.54	22.75	9.94	24.44	11.60	2.66	20.74	2.20	1.87	0.52
Kiefer	1	4.15	22.38	1.26	1.86	15.09	3.01	45.06	—	10.44	—
Weisstanne	1	4.47	21.75	7.06	1.54	16.77	1.31	39.61	—	11.71	0.35
Fichtenzapfen	1	0.81	28.84	—	15.84	16.46	8.54	11.51	2.35	16.46	—

Für die Samenaschen ist mithin ein grosser Kali-, Phosphorsäure- und Magnesiagehalt, dagegen im Allgemeinen ein geringer Kalkgehalt charakteristisch, es wechselt jedoch die procentische Zusammensetzung ziemlich beträchtlich nach Holzart. Die Asche von Kastanien und Eicheln ist weit reicher an Kali als die Asche aller anderen Waldsamen; die Asche von Kiefern- und Weisstannensamen enthält mehr Phosphorsäure und Magnesia als die Asche der Laubholzsamen, dagegen aber sehr wenig Kalk.

Die Zapfen der Nadelbäume sind beträchtlich aschenärmer als ihre Samen. Wegen ihres bedeutenden Kali- und Phosphorsäuregehaltes bilden die Aschen derselben jedoch ein gutes mineralisches Düngemittel, das für Saatbeete überall verwendet werden sollte, wo die Zapfen leicht zu haben sind.

Um ein Bild zu bekommen über die procentische Vertheilung der einzelnen Mineralstoffe im Baumkörper mögen folgende Beispiele dienen. [1])

[1]) Vergl. R. Weber, „Forst- u. Jagdztg.“, 1881, S. 7, dann J. Schröder, Forstchemische und pflanzenphysiologische Untersuchungen (Dresden, 1878), S. 22 u. 37 und Tharander Jahrbuch, 24. Bd.

Die Gesammtmenge und die einzelnen Aschenbestandtheile vertheilen sich procentisch in folgender Weise:

Die verschiedenen Baumtheile	Reinasche	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	Mn_3O_4	P_2O_5	SO_3	SiO_2
1. In einer 145jähr. Weisstanne des bayerischen Waldes:										
im Kernholz	35.6	50.9	58.3	30.5	24.1	20.0	—	12.0	19.4	35.4
i. Splintholz	3.8	4.1	—	3.9	3.6	—	—	6.0	6.4	—
in der Rinde	34.6	28.4	25.1	40.4	43.7	15.0	—	48.0	38.7	—
im Reisholz (Aeste und Zweige)	13.7	8.9	8.3	13.9	16.1	30.0	28.5	16.0	12.9	47.0
in d. Nadeln	12.3	7.7	8.3	11.3	12.5	35.0	71.5	18.0	22.6	17.6
	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
2. In einer 90jähr. Tanne von Tharand:										
Stammholz .	17.0	32.1	—	14.7	20.9	3.7	13.1	10.3	6.6	3.8
Stammrinde	17.9	15.5	—	22.6	16.0	16.6	22.2	14.5	10.2	9.1
Gipfelstück des Stammes										
Holz . .	3.8	5.7	—	3.9	4.5	0.6	3.6	3.3	1.5	0.8
Rinde . .	5.3	4.6	—	5.9	4,1	5.6	6.5	5.8	3.3	3.4
Aeste mit Rinde	19.8	19.9	—	17.6	16.0	27.7	15.9	24.3	12,0	45.3
Nadeln . . .	36.2	22.2	—	35.3	38.5	45.8	38.7	41.8	66.4	37.6
	100.0	100.0	—	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
3. In einer 145jähr. Fichte des bayer. Waldes:										
im Kernholz	27.1	29.8	37.5	23.7	30.2	20.0	50.0	25.8	42.9	25.1
i. Splintholz	8.6	13.8	25.0	5.1	8.2	20.0	—	9.7	14.3	11.4
in der Rinde	36.3	24.5	12.5	51.7	32.9	26.7	21.4	22.6	21.4	4.5
im Reisholz	12.7	13.8	—	13.3	15.0	13.3	21.4	12.9	7.1	4.5
in d. Nadeln	15.3	18.1	25.0	6.2	13.7	20.0	7.2	29.0	14.3	54.5
	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Aus dieser Uebersicht folgt, dass die Vertheilung der Aschenbestandtheile in älteren Bäumen, wie z. B. in Tannen in einem anderen Verhältnisse stattfindet als in jüngeren Bäumen. Der Holzstamm mit der Rinde enthält stets mindestens die Hälfte der im ganzen Baume vorhandenen Aschenmenge, vom Rest kommt der grössere Theil auf die Nadeln, der kleinere Theil auf die Aeste und Zweige.

Bei der Weisstanne, Fichte und allen anderen Holzarten sammelt sich das Kali zum grössten Theil im Holzkörper an, es ist dies ebenso charakteristisch, wie die Anhäufung von Kalk in der Rinde. Phosphorsäure hat das Bestreben, sich in der Rinde und in den Nadeln anzusammeln, Kieselsäure ist vorherrschend im Reisholz und in den Nadeln concentrirt.

Vertheilung der Mineralstoffe in den landwirthschaftlichen Kulturgewächsen.

Vergleichende chemische Untersuchungen über die Zusammensetzung der Ackergewächse und ihrer einzelnen Theile in den verschiedenen Stadien ihrer Entwicklung vom Keimen bis zur Reife belehren uns darüber, in welcher Weise sich der Gehalt der Pflanzen an Wasser, organischen und Mineralstoffen während ihrer aufeinanderfolgenden Wachsthumsperioden vom Frühjahr bis zum Herbste ändert. Von den aus diesen Untersuchungen gewonnenen Ergebnissen wurden diejenigen, welche sich auf den Wechsel des Wassergehaltes, der Eiweisskörper und der Rohfaser beziehen, schon früher besprochen, hier sollen nur noch die bemerkenswerthesten Resultate bezüglich der Vertheilung der Mineralstoffe in den Ackergewächsen kurz zusammengestellt werden.

Auch bei den landwirthschaftlichen Nutzpflanzen sind die Blätter die aschenreichsten Organe. In blattreichen und krautartigen Gewächsen sind daher stets mehr Mineralstoffe vorhanden als in Sträuchern und Bäumen. Zur Zeit der Blüthe wandert aus den Blättern und Stengeln ein grosser Theil der Phosphorsäure, des Kalis und der Magnesia aus und häuft sich im Samen an, in gleicher Weise, wie wir dies früher von den Eiweissstoffen gehört haben. Es erklärt sich dadurch die Verarmung an Phosphorsäure und Stickstoff (Eiweissstoffen) und die Verminderung der Nährkraft, welche Blätter, Stengel und Wurzeln mit dem Aelterwerden der Pflanzen erleiden.

In der ersten Lebensperiode bis zur Blüthe ist die Trockensubstanz der landwirthschaftlichen Kulturgewächse reicher an Mineralstoffen als zur Zeit der Reife; mit zunehmendem Alter nimmt der Aschengehalt derselben allmählich ab. So enthielt z. B. die Trockensubstanz der gelben Lupinen nach E. Wein

vor der Blüthe	Beginn der Blüthe	zur Zeit des Schotenansatzes
10.91	8.82	6.86 %

Mineralstoffe. Namentlich nimmt in den Blättern und Stengeln nach der Blüthe der Phosphorsäure- und Kaligehalt ab, während der Kalk- und Kieselsäuregehalt eine Zunahme erfährt.

Diese Aenderung der Aschenzusammensetzung mit dem Aelterwerden der Blätter ist so charakteristisch, dass man aus der Aschenzusammensetzung auf die Altersstufe der Blätter schliessen kann. Ein hoher Kali- und Phosphorsäuregehalt und ein gleichzeitig geringer Kalk- und Kieselsäuregehalt der Blätter beweist, dass dieselben noch jung sind, während ein verhältnissmässig hoher Gehalt der Asche an Kalk und Kieselsäure und ein geringer an Kali und Phosphorsäure für alte Blätter charakteristisch ist

Nach diesen allgemeinen Betrachtungen über die Wanderung der Mineralstoffe wollen wir nun die charakteristischen Eigenthümlichkeiten der Ackergewächse bezüglich ihres Gehaltes an Mineralstoffen kurz kennen lernen.

I. Futterpflanzen. Die Trockensubstanz des Wiesenheus und der Gräser enthält durchschnittlich 7 % Reinasche. Den Hauptbestandtheil derselben bildet die Kieselsäure, zugleich ist die Asche aber auch reich an Kali und enthält ziemlich viel Phosphorsäure und Kalk. Man findet darin im Mittel

30—40 % Kieselsäure,
25—30 „ Kali,
10—15 „ Kalk,
7— 8 „ Phosphorsäure.

Junges Gras und Grummet ist reicher an Mineralstoffen als gewöhnliches Wiesenheu, denn es enthält im Mittel 9 % Asche.

Bis zur Blüthe sind die Gräser viel reicher an Kali und Phosphorsäure als nach der Blüthe, wo sich der Kalk- und Kieselsäuregehalt entsprechend vermehrt.

Alpenheu ist im Allgemeinen fast um die Hälfte aschenärmer als gewöhnliches Wiesenheu, es enthält durchschnittlich nur 3.5 %. Die Asche desselben ist procentisch reicher an Kalk und Phosphorsäure als die Asche des Wiesenheus.

Die Kleearten und sonstigen Futterkräuter bedürfen noch etwas mehr Mineralstoffe als das Wiesengras (6—9 % der Trockensubstanz), sind entschieden kalk- und kalireicher, enthalten auch etwas mehr Phosphorsäure als das Wiesengras, sind aber dagegen äusserst arm an Kieselsäure.

Vor der Blüthe enthält die Asche von Rothklee durchschnittlich

32—35 % Kali,
32—35 „ Kalk,
10—12 „ Phosphorsäure,
3— 4 „ Kieselsäure.

Je nach Bodenverhältnissen und Düngung ist der Kali- und Phosphorsäuregehalt im Klee wie in allen Futterpflanzen grossen Schwankungen unter-

worfen. So wechselt z. B. in der Asche des blühenden Rothklees der Kaligehalt zwischen 9 bis 52 %, der Phosphorsäuregehalt zwischen 4 und 15 %.

II. Die **Halmfrüchte** (Cerealien) enthalten in der Trockensubstanz der Körner 2—3 % Asche. Sehr charakteristisch für alle Samenaschen ist ihr grosser Gehalt an Phosphorsäure, Kali und Magnesia und ihr geringer Gehalt an Kalk. In keinem anderen Pflanzentheil sind neben Eiweissstoffen so viel Phosphate angehäuft als in den Samen. Stets ist der Phosphorsäuregehalt in der Asche der Getreidekörner grösser als der Kaligehalt. Die Asche der Weizen- und Roggenkörner, dann die Asche des nackten Hafers, des spelzfreien Dinkels und der Maiskörner besteht nahezu zur Hälfte (45—51 %) aus Phosphorsäure; in der Asche der Gerstenkörner beträgt der mittlere Phosphorsäuregehalt 34 %. Der Kaligehalt wechselt in der Asche der Weizen- und Roggenkörner zwischen 30 bis 34 %, in der Asche der Gerste, des nackten Hafers und der Maiskörner zwischen 16 und 30 %; der mittlere Magnesiagehalt beträgt 9—15, der Kalkgehalt nur 1—3 %.

Die Spelzen und Schalen der Getreidekörner zeichnen sich durch einen enorm hohen Gehalt an Kieselsäure aus, er beträgt meistens 70 bis 80 % der Reinasche, die Asche des eigentlichen Kernes ist dagegen fast ganz frei von Kieselsaure.

Im Getreidestroh (mit 5—6 % Mineralstoffen) bildet ebenfalls die Kieselsäure weitaus den Hauptbestandtheil der Asche. Mindestens die Hälfte derselben besteht daraus; in der Asche des Winterweizenstrohs steigt der Kieselsäuregehalt bis über 70 %. Der mittlere Kaligehalt der Strohaschen wechselt zwischen 12 und nahezu 30 %. Je reicher sie an Kieselsäure sind, desto geringer ist ihr Kaligehalt, je mehr die Kieselsäure zurücktritt, desto grösser wird der Kaligehalt. So enthält z. B. die Asche des Strohs von Winterweizen und Winterdinkel im Mittel 70 % Kieselsäure und 12 % Kali, in der Asche des Sommerweizen-, Winterroggen-, Sommerrogen-, Sommergerste- und Haferstrohs finden sich im Mittel 50 % Kieselsäure, dagegen aber 25 % Kali.

Der Phosphorsäure- und Kalkgehalt ist in den Strohaschen sehr gering, er schwankt zwischen 5 und 6, beziehungsweise zwischen 6 und 8 %.

III. Die **Hülsenfrüchte** (Bohnen, Erbsen, Wicken etc.) enthalten in ihren Samen 3—4 % Asche, also etwas mehr als die Getreidekörner. Zugleich ist ihre Asche reicher an Kali (42—44 %), dafür aber etwas ärmer an Phosphorsäure (36—40 %. Der Kalkgehalt ist in beiden Aschen gering, doch in der Asche der Hülsenfrüchte etwas grösser, denn er beträgt im Mittel 5—8 %.

Das Stroh der Hülsenfrüchte enthält nahezu eben so viel Mineralstoffe, als das Getreidestroh, die Asche desselben ist aber reicher an Kali und Kalk, enthält auch etwas mehr Phosphorsäure, aber weit weniger Kieselsäure als die Getreidestrohasche. Mittlere Zusammensetzung:

25,6 % Kali,
34,2 „ Kalk,
7,9 „ Phosphorsäure,
4,6 „ Kieselsäure.

Wegen des grösseren Kali-, Kalk- und Phosphorsäuregehaltes, dann in Folge des grösseren Reichthums an Eiweissstoffen hat das Stroh der Hülsenfrüchte mehr Nährwerth, als Getreidestroh.

IV. Wurzel- und Knollengewächse. Die verschiedenen Arten von Rüben (Zuckerrübe, Weissrübe, Kohlrübe, Möhren etc.) und die Kartoffeln entziehen dem Boden viel Mineralstoffe, namentlich sammeln sich in den Blättern derselben grosse Quantitäten an. Die Trockensubstanz der Rübenblätter enthält im Mittel 13—16, die der Kartoffelblätter 9% Asche; die Rüben und Kartoffeln selbst geben im vollkommen trockenen Zustande nur halb so viel Asche als ihre Blätter.

Sämmtliche Wurzel- und Knollengewächse sind entschiedene Kalipflanzen, denn sowohl in den Blättern als in den Wurzeln und Knollen sammelt sich viel Kali an. Die Asche des Kartoffelkrautes besteht etwa zum vierten Theil (27 %), die Asche der Kartoffelknollen mehr als zur Hälfte aus Kali (60 % und darüber). Etwas geringer ist der Kaligehalt der Rübenaschen (45—53 %) und ihrer Blätter (20,8 %). Auch der Phosphorsäuregehalt ist in diesen Aschen ziemlich gross, die Kartoffelasche enthält durchschnittlich 17 %, während in der Rübenasche sich im Mittel nur 12 % und in der Asche der Futterrunkeln nur 8—9 % finden. Der Kalk- und Magnesiagehalt ist in den Rüben- und Kartoffelaschen gering (zusammen 7—12 %), beträchtlich mehr findet sich in der Asche des Kartoffelkrautes und der Rübenblätter (31 % Kalk und 14 % Magnesia). Sehr unbedeutend ist der Kieselsäuregehalt der Kartoffel- und Rübenaschen (2—4 %). Bezeichnend für die Rübenaschen ist endlich noch, dass sie mehr Natron enthalten (gegen 14 %) als alle anderen Nutzpflanzen.

V. Die Gemüsearten machen an die werthvolleren und selteneren Mineralbestandtheile des Bodens grosse Ansprüche, denn ihre Asche zeichnet sich durch grossen Kali- und Phosphorsäuregehalt aus; der Kalkgehalt derselben ist gering, und ganz unbedeutend ist ihr Kieselsäuregehalt. Mindestens der vierte Theil, bisweilen aber auch die Hälfte der Asche besteht aus Kali und ca. 16 % aus Phosphorsäure. Die Trocken-

substanz des Weisskrauts und des Kopfsalats hinterlässt durchschnittlich mehr als 18 %, die der übrigen Gemüsearten (des Spinats, Rettigs, der Gurken etc.) 13—16 % Asche.

VI. Mindestens eben so gross ist der Mineralstoffbedarf der meisten Handelsgewächse. Die Hopfenblätter z. B. enthalten in ihrer Trockensubstanz im Mittel 17 % Mineralstoffe, die Hopfendolden dagegen kaum die Hälfte (7.5 %), dafür ist aber die Asche der Hopfendolden viel reicher an Kali und Phosphorsäure, als die Asche der Hopfenblätter.

Die erstere enthält im Mittel 34,6 % Kali, 16,8 % Phosphorsäure, und 16,6 % Kalk; die letztere 13 % Kali, 6 % Phosphorsäure, 43 % Kalk und 21 % Kieselsäure.

Auch der Tabak ist eine sehr anspruchsvolle Pflanze, denn die trockenen Blätter desselben enthalten oft mehr als 17 % Asche, welche fast zur Hälfte aus alkalischen Erden (36 % Kalk, 7,4 % Magnesia) und wenigstens zum vierten Theile (29 %) aus Kali besteht. Der Phosphorsäuregehalt beträgt im Mittel nur 4,7 %, der Kieselsäuregehalt 5,7 %.

Die Asche der Tabakstengel ist ärmer an Kalk (19 %), dafür aber reicher an Kali (43,5 %) und Phosphorsäure (14,2 %), als die Asche der Tabakblätter.

Ziemlich anspruchsvoll ist auch die Weinrebe, welche sowohl in den Früchten, als auch in den jungen Trieben, im jungen Holz, in den ausgebrochenen Zweigen (sog. Gipfeln) und in den Blättern viel Kali und Phosphorsäure enthält. Die Trockensubstanz der Traubenblätter giebt im Juni ca. 6 %, im Herbst über 8 % Asche.

Die Asche der Trauben besteht mehr als zur Hälfte (54 %) aus Kali, enthält noch etwa 18 % Phosphorsäure und 12 % Kalk; in der Asche des Rebholzes finden sich durchschnittlich 32 % Kali und eben so viel Kalk, dagegen nur 11 % Phosphorsäure. Die Zusammensetzung der Asche der Traubenblätter ist vom Alter sehr abhängig. Die Asche der Juniblätter enthält etwa 20 % Kali, 43 % Kalk und gegen 8 % Phosphorsäure, die Asche der Herbstblätter dagegen nur 8 % Kali und 2 % Phosphorsäure, dafür aber 48 % Kalk und 24 % Kieselsäure.

Sehr kalireich ist die Asche des Traubenmostes (65 % Kali), während in der Asche des fertigen Weines der Kaligehalt nur etwa 54 % beträgt. Diese Verminderung erklärt sich durch die während der Gährung stattfindende Ausscheidung von Weinstein und durch die Bildung der sehr kalireichen Weinhefe. Der Phosphorsäuregehalt ist im Wein grösser als im Most, die Asche des ersteren enthält davon ca. 21 %, die Asche des Mostes dagegen nur 13 %; der Kalkgehalt ist in beiden sehr gering (6 %).

Mineralstoff-Bedarf der wichtigsten Waldbäume.

Ist durch Aschen-Analysen der Mineralstoffgehalt des Holzes, der Blätter, Stengel, Wurzeln, Rinde, Zweige, Samen etc. bekannt und kennen wir die jährliche Durchschnittsproduktion des Waldes an Holz, Rinde und Blättern, oder den mittleren Ernteertrag eines Ackerfeldes pro Hectar, so lässt sich leicht berechnen, wie viel Mineralstoffe in den Boden-Produkten enthalten sind, und wie gross der mittlere Bedarf des Waldes und der Feldfrüchte an Mineralstoffen pro Jahr und Hectar ist. Auf diese Weise lassen sich die Ansprüche der Waldbäume und der Culturgewächse an das mineralische Nährstoffkapital des Bodens annähernd feststellen.

In meinem Buche „Lehre der Waldstreu etc." (Berlin, 1876) habe ich solche Berechnungen bereits durchgeführt, ebenso beschäftigten sich damit in den letzteren Jahren vorzugsweise J. Schröder und R. Weber. Obgleich die gewonnenen Zahlen selbstverständlich keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen können, so sind sie doch sehr werthvoll, weil der Pflanzenzüchter daraus auch den Grad der Erschöpfung des Bodens ersehen kann, welchen die verschiedenen Waldbäume und Kulturpflanzen veranlassen.

Bezüglich des Details der Berechnungen muss ich auf mein obiges Buch verweisen. Es sei hier nur erwähnt, dass der jährliche Durchschnittsertrag an Holz und Blättern (Streu), welcher den Berechnungen zu Grunde liegt, durch zahlreiche direkte Untersuchungen im Walde festgestellt wurde. Die Grösse der Holzproduktion ergab sich aus dem Jahreszuwachs sowohl der Hauptnutzung, als der Zwischennutzung (Vorerträge an Durchforstungen), die jährliche Blattproduktion aus der Menge der abgefallenen Blätter und Nadeln. Der Jahreszuwachs an Holz wird durch Massenaufnahmen ermittelt; die Grösse des jährlichen Blattanfalls lasse ich schon seit 12 Jahren in bayerischen Staatswaldungen auf zahlreichen Probeflächen durch Wägungen feststellen, und zwar in Buchen-, Fichten- und Kiefernbeständen. Auf denselben Probeflächen wurden die Massenaufnahmen zur Ermittelung der jährlichen Holzproduktion Seitens der k. Oberförster vorgenommen.[1])

Auf Grund dieser zahlreichen Untersuchungen hat sich ergeben, dass im jährlich erzeugten Holz und in den Blättern (Streuanfall) pro Hektar durchschnittlich folgende Mineralstoffmengen enthält:

---

[1]) E. Ebermayer, Lehre der Waldstreu a. a. O. S. 65. Direkte Massenaufnahmen behufs Bestimmung des jährlichen Holzzuwachses sind für chemisch-statische Berechnungen immer werthvoller, als die Mittelzahlen, welche den vorhandenen Ertragstafeln entnommen werden.

Bezeichnung der Forstprodukte	Die Jahreserträge des Waldes enthalten durchschnittlich									
	Gesammt-Reinasche	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3 u. Na_2O_4	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl
	Kilogramme pro Hektar									
I. Im Buchenhochwald bei 120jähriger Umtriebszeit.										
Scheit- und Stockholz	15.65	2.60	0.61	7.88	1.99	0.10	1.19	0.09	1.23	0.01
Knüppelholz	6.36	0.97	0.13	2.92	1.03	0.10	0.74	0.04	0.43	—
Reisigholz	7.59	1.08	0.17	3.67	0.83	0.05	0.94	0.09	0.75	0.01
Summa im jährlichen Holzertrag[1])	29.60	4.65	0.91	14.42	3.85	0.25	2.87	0.22	2.41	0.02
Summa in der jährlichen Streumasse	185.54	9.87	1.99	81.92	12.22	5.11	10.45	3.62	60.36	—
Gesammtsumme der Mineralstoffe	215.14	14.52	2.90	96.34	16.07	5.36	13.32	3.84	62.77	0.02
II. Im Fichtenwald bei 120jähriger Umtriebszeit.										
Scheit- und Stockholz	14.31	2.10	0.29	6.60	1.26	3.12	0.52	0.42	?	—
Knüppelholz	1.36	0.31	0.02	0.52	0.13	0.28	0.09	0.01	?	—
Reisigholz	6.89	1.65	0.17	2.03	0.64	1.27	0.84	0.29	?	—
Summa im jährlichen Holzertrag	22.56	4.06	0.48	9.15	2.03	4.67	1.45	0.72	—	—
Summa in der jährlichen Streumasse	135.92	4.82	1.68	60.94	6.95	3.42	6.41	2.10	49.60	—
Gesammtsumme der Mineralstoffe	158.48	8.88	2.16	70.09	8.98	8.09	7.86	2.82	49.60	—
III. Im Kiefernwald bei 100jähriger Umtriebszeit.										
Scheit- und Stockholz	11.12	1.68	0.06	6.92	1.16	0.08	0.70	0.15	0.37	—
Knüppelholz	1.42	0.24	0.04	0.82	0.14	—	0.10	0.03	0.05	—
eisigholz	4.00	0.68	0.11	2.30	0.40	0.03	0.27	0.08	0.13	—
Summa im jährlichen Holzertrag	16.54	2.60	0.21	10.04	1.70	0.11	1.07	0.26	0.55	—
Summa in der jährlichen Streumasse	46.52	4.84	2.04	18.87	4.80	4.07	3.68	1.69	6.53	—
Gesammtsumme der Mineralstoffe	63.06	7.44	2.25	28.91	6.50	4.18	4.75	1.95	7.08	—

Nach J. Schröder's Berechnungen[2]) werden dem Waldboden pro Jahr und Hektar von den wichtigsten Mineralstoffen bei mittleren Erträgen durchschnittlich entzogen in Kilogramm:

---

[1]) Werden diese Zahlen, welche die Menge der Mineralstoffe im Jahreszuwachs (des Derb- und Reisholzes) ausdrücken, mit den den Berechnungen zu Grunde liegenden Jahren der Umtriebszeit multiplicirt, so erfährt man, wie viel von den einzelnen Mineralstoffen pro Hektar im gesammten Holzvorrathe in Kilogrammen enthalten sind.

[2]) J. Schröder, Forstchemische und pflanzenphysiologische Untersuchungen. Dresden, 1878.

Bezeichnung der Forstprodukte	Gesammt-Mineralstoffe	K_2O	CaO	MgO	P_2O_5	SO_3	SiO_2
I. In Rothbuchenbeständen bei 120jährigem Umtrieb.							
Durch die jährl. Holzproduktion incl. Vorerträge	43.46	7.16	22.25	5.75	4.23	0.33	3.74
Durch die Streuproduktion	178.44	9.87	81.92	12.22	10.45	3.62	60.36
In Summa	**221.90**	**17.03**	**104.17**	**17.97**	**14.68**	**3.95**	**64.10**
II. In Weisstannenbeständen bei 90jährigem Umtrieb.							
Durch die jährl. Holzproduktion incl. Vorerträge	21.57	9.26	4.12	2.81	2.53	1.30	1.55
Durch die Streuproduktion	116.51	8.63	79.64	8.27	9.18	3.05	7.74
In Summa	**138.08**	**17.89**	**83.76**	**11.08**	**11.71**	**4.35**	**9.29**
III. In Fichtenbeständen bei 100jährigem Umtrieb.							
Durch die jährl. Holzproduktion incl. Vorerträge	23.65	4.08	10.24	1.98	1.63	0.68	5.04[1])
Durch die Streuproduktion	129.82	4.82	60.94	6.95	6.41	2.10	49.60
In Summa	**153.47**	**8.90**	**71.18**	**8.93**	**8.04**	**2.78**	**54.64**
IV. In Kiefernbeständen bei 80jährigem Umtrieb.							
Durch die jährl. Holzproduktion incl. Vorerträge	13.08	2.09	7.68	1.44	1.12	0.22	0.53
Durch die Streuproduktion	40.41	4.84	18.87	4.80	3.68	1.69	6.53
In Summa	**53.49**	**6.93**	**26.55**	**6.24**	**4.80**	**1.91**	**7.06**

[1]) Incl. Reisholz und Nadeln.

E. Henry in Nancy berechnete aus seinen Untersuchungen,[1]) dass in je 100 Theilen Trockensubstanz nachstehender Bäume (im Stammholz, in Zweigen und Blättern) enthalten sind:

Holzarten	Trockengewicht des Baumes kg	Procente			
		K_2O	P_2O_5	CaO	an Reinasche
Feldahorn (Acer campestre) . . .	46.49	0.336	0.078	1.085	1.594
Esche (Frax. excelsior)	48.91	0.225	0.183	0.833	1.446
Wilder Apfelbaum (Pyrus Malus) .	29.08	0.223	0.082	1.531	2.073
Aspe (Popul. tremula)	29.70	0.209	0.084	1.206	1.771
Haselnuss (Coryl. Avellana) . . .	16.06	0.200	0.131	1.893	2.557
Traubeneiche (Qu. Robur.) . . .	44.39	0.158	0.076	1.092	1.483
Bergulme (Ulm. montana) . . .	25.46	0.155	0.070	1.426	2.042
Elzbeere (Sorbus torminalis) . .	49.65	0.152	0.058	1.001	1.444
Rothbuche (Fag. sylv.)	41.71	0.143	0.052	0.703	1.098
Hainbuche (Carp. Betul.)	37.23	0.094	0.087	1.097	1.477
Wilde Kirsche (Prun. Avium) . .	19.45	0.093	0.041	0.677	0.992

Nachstehende Untersuchungen von R. Weber beschränken sich auf die Ermittelung der Mineralstoffmengen, welche dem Waldboden jährlich durch den Holzzuwachs (an Derbholz und Reisholz) excl. Blattproduktion entzogen werden.[2]) Er fand, dass die Rothbuchen und Traubeneichen (Qu. Robur) im Spessart in verschiedenen Altersstufen dem Boden für den jährlichen Zuwachs an Derb- und Reisholz (excl. Stockholz und Zwischennutzungen oder Vorerträge) pro Hektar und Jahr in Kilogramm entnehmen:

	Reinasche	K_2O	NaO	CaO	MgO	Fe_2O_3	Mn_3O_4	P_2O_5	SO_3	SiO_2
A. Rothbuchen bei einer Umtriebszeit von										
10 Jahren	25.35	6.88	0.59	8.48	2.60	0.23	—	3.80	0.81	1.96
20 „	26.65	6.06	0.42	12.20	2.14	0.29	—	3.27	0.68	1.56
50 „	23.50	4.90	0.29	11.59	2.00	0.41	0.23	1.77	0.42	1.87
90 „	24.93	6.89	0.43	9.61	2.70	0.46	0.33	1.51	0.48	2.53
140 „	20.99	4.45	0.36	10.61	2.91	0.20	0.19	1.01	0.14	1.07
B. Eichen bei einer Umtriebszeit von										
10 Jahren	10.94	2.35	0.14	6.28	0.96	0.08	0.04	0.73	0.25	0.11
20 „	19.23	3.02	0.28	12.39	1.29	0.19	0.05	1.40	0.35	0.23
50 „	27.28	3.05	0.52	20.81	0.96	0.20	0.04	1.08	0.22	0.37
370 „	8.82	1.70	0.33	5.65	0.36	0.01	—	0.38	0.02	0.02

[1]) v. Seckendorff, Forstliche Verhältnisse Frankreichs, 1879, S. 140.

[2]) Forstl. Blätter von Grunert und Leo, Jahrg. 1876, S. 257 ff.

Im Eichenschälwald[1]) häuft sich in Rinde, Holz und Reisig bei 20jährigem Umtrieb pro Jahr und Hektar in Kilogramm an:

Gesammtasche	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3 u. Mn_3O_4	P_2O_5	SO_3	SiO_2
56.7	9.4	0.6	31.9	5.9	0.6	6.3	1.2	0.8

Weisstannen im bayrischen Walde beanspruchen bei 145jährigem Umtrieb zur Holzproduktion excl. Stockholz und Vorerträge pro Jahr und Hektar in Kilogramm:[1])

Gesammt-Min.	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3 u. Mn_3O_4	P_2O_5	SO_3	SiO_2
16.93	5.63	0.51	5.08	2.54	0.79	1.17	0.76	0.45

In Birkenwäldern werden bei 50jährigem Umtrieb durch mittlere Holznutzungen dem Waldboden pro Hektar und Jahr incl. Vorerträge durchschnittlich in Kilogramm entzogen:[2])

Gesammte Mineralstoffe	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3 u. Mn_3O_4	P_2O_5	SO_3	SiO_2
12.86	2.46	0.10	4.03	1.79	2.08	1.39	0.12	0.90

Berechnet man aus den mitgetheilten Untersuchungen für die einzelnen Holzarten das Durchschnittsmittel, so gelangt man zu nachstehender Uebersicht der Mineralstoffmengen, welche dieselben bei mittleren Erträgen jährlich zur Holzproduktion pro Hektar aufnehmen:

Holzarten	Gesammte Mineralstoffe	K_2O	CaO	MgO	P_2O_5	SO_3	SiO_2
Rothbuchen:							
Bei 120jährigem Umtrieb .	30.37	5.90	14.47	3.58	2.59	0.27	2.89
Bei 50jährigem Umtrieb .	23.50	4.90	11.59	2.00	1.77	0.42	1.87
Traubeneiche:							
Bei 20jährigem Umtrieb (Eichenschälwald) . .	56.7	9.4	31.9	5.9	6.3	1.2	0.8
Bei 50jährigem Umtrieb .	27.28	3.05	20.81	0.96	1.08	0.22	0.37
Weisstanne:							
Bei 120jährigem Umtrieb .	19.25	7.45	4.60	2.67	1.85	1.05	1.00
Fichte:							
Bei 120jährigem Umtrieb .	23.10	4.07	9.69	2.00	1.54	0.70	5.04 (?)
Kiefer:							
Bei 100jährigem Umtrieb .	14.81	2.35	8.86	1.57	1.09	0.24	0.54
Birke:							
Bei 50jährigem Umtrieb .	12.86	2.46	4.03	1.79	1.39	0.12	0.90

[1]) R. Weber, Forst- u. Jagdztg. 1881, S. 10.

[2]) J. Schröder, Forstchemische Untersuchungen, a. a. O. S. 23. Eine vollständige Berechnung der Ansprüche, welche die Birke als Wald an die Mineralstoffe des Bodens stellt, lässt sich noch nicht ausführen, denn es fehlen dazu sowohl Streuanalysen als auch genaue Erhebungen über die Menge der Streu, welche von Birkenwäldern geliefert werden kann.

Aus vorstehenden Zahlen lassen sich die Ansprüche der wichtigsten Holzgewächse an die mineralischen Nährstoffe des Bodens ableiten. Sie reihen sich nach ihrem Mineralstoffbedürfniss und nach ihren Ansprüchen an Kali, Phosphorsäure und Kalk in folgender Weise an einander.

a. Nach ihrem Bedarf an Kali:	b. Nach ihrem Bedarf an Phosphorsäure:	c. Nach ihrem Bedarf an Kali u. Phosphorsäure zusammen:
Ahorn	Esche	Esche
Esche	Haselnuss	Ahorn
Aptelbaum	Hainbuche	Haselnuss
Aspe	Aspe	Apfelbaum
Haselnuss	Apfelbaum	Aspe
Eichenschälwald	Ahorn	Eichenschälwald
Ulme	Eichenschälwald	Ulme
Elzbeere	Ulme	Elzbeere
Weisstanne	Elzbeere	Weisstanne
Rothbuche	Rothbuche	Rothbuche
Eichenhochwald	Weisstanne	Hainbuche
Hainbuche	Eichenhochwald	Eichenhochwald
Lärche	Lärche	Lärche
Fichte	Fichte	Fichte
Birke	Birke	Birke
Kiefer	Kiefer	Kiefer

d. Nach ihrem Bedarf an Kalk:	e. Nach ihrem gesammten Bedarf an Mineralstoffen:
Haselnuss	Haselnuss
Apfelbaum	Apfelbaum
Ulme	Ulme
Aspe	Aspe
Hainbuche	Ahorn
Eichenschälwald	Eichenschälwald
Eichenhochwald	Eichenhochwald
Ahorn	Hainbuche
Elzbeere	Esche
Esche	Elzbeere
Rothbuche	Rothbuche
Fichte	Fichte
Lärche	Weisstanne
Kiefer	Lärche
Weisstanne	Kiefer
Birke	Birke

Die Reihenfolge, welche den Bedarf der Bäume an Kali und Phosphorsäure zusammen ausdrückt, stimmt mit den praktischen Erfahrungen, welche man über die Ansprüche der Holzarten an das mineralische Nährstoffkapital des Bodens gemacht hat, sehr nahe überein.

Der Kali- und Phosphorsäurebedarf ist (neben dem Stickstoffbedarf) für die Waldbäume und für die landwirthschaftlichen Culturgewächse am entscheidendsten, weil diese Nährstoffe in vielen, insbesondere in allen thonarmen Bodenarten in sehr geringer Menge vorkommen, während Kalk, Magnesia, Kieselsäure etc. viel verbreiteter sind und der Boden nicht selten einen Ueberschuss davon enthält. Je grösser daher das Kali- und Phosphorsäurebedürfniss der Waldbäume und Kulturgewächse ist, einen um so lehm- oder thonreicheren Boden beanspruchen sie zur kräftigen Entwickelung.

Für die einzelnen Holzarten ergeben sich aus obigen chemischen Untersuchungen folgende charakteristische Eigenthümlichkeiten:

Esche und Ahorn machen unter den Waldbäumen die grössten Anforderungen an Kali und Phosphorsäure, dagegen ist ihr Kalkbedarf nur ein mittlerer. Die Esche entzieht dem Boden dreimal mehr Phosphorsäure und fast zweimal mehr Kali, aber nahezu nur eben so viel Kalk als die Buche. Ahorn bedarf mehr Kali, aber beträchtlich weniger Phosphorsäure und etwas weniger Kalk als die Esche. Beide Holzarten können nur auf kräftigem, lehmhaltigem Boden gut gedeihen.

Haselnuss, Apfelbaum und Aspe erfordern ebenfalls einen fruchtbaren Boden, denn sie stehen bezüglich ihres Kali- und Phosphorsäurebedürfnisses dem Ahorn und der Esche am nächsten, verlangen aber weit mehr Kalk.

Rothbuche und Hainbuche nähern sich bezüglich ihrer Ansprüche an Kali und Phosphorsäure den Eichen, sind aber genügsamer als diese. Die Rothbuche verlangt vor allem weniger Kalk, während das Kalkbedürfniss der Hainbuche eben so gross ist als das der Eiche. Der wesentlichste Unterschied zwischen Rothbuchen und Eichen ist in ihrem Kalk- und Kieselsäuregehalt zu suchen.[1]) Eichenholz enthält mindestens noch einmal so viel Kalk als Buchenholz, während in letzterem wenigstens dreimal so viel Kieselsäure vorkommt.

Eichenschälwald entzieht dem Boden mehr Mineralstoffe, als Eichen- und Buchenhochwald; vor Allem stellt er höhere Ansprüche an den Kali- und Phosphorsäure-gehalt des Bodens, bedarf aber auch mehr Kalk, begnügt sich dagegen mit viel weniger Kieselsäure, als der Buchenhochwald.

---

[1]) Vergl. auch R. Weber, Untersuchungen über die agronomische Statik des Waldbaues, 1877.

Rothbuchen und Eichen verlangen mithin einen nicht zu lehmarmen Boden, der namentlich bei Eichenzucht nicht zu kalkarm sein darf. Eichenschälwald erfordert mineralisch kräftigeren Boden, der hinreichende Mengen von Kali, Phosphorsäure und Kalk enthalten muss.

Die Weisstannen bedürfen in Summa weniger Mineralstoffe, als die Buchen und Eichen und stehen in dieser Beziehung den Fichten nahe. Von diesen unterscheiden sie sich aber wesentlich durch ihre grossen Ansprüche an Kali und durch ihren erheblich geringeren Gehalt an Kalk und Kieselsäure. [1])

Sehr bezeichnend für die Tanne ist, dass sie gerade an die werthvolleren, im Boden in der Regel nur in geringer Menge vorhandenen Mineralstoffe (Kali und Phosphorsäure) mindestens eben so viel, eher noch mehr Ansprüche macht, als die Rothbuche und Eiche. Schon früher (S. 67) habe ich nachgewiesen, dass sie auch bezüglich ihres Bedarfes an Stickstoffnahrung den Rothbuchen sehr nahe steht. Es ist daher nicht zweifelhaft, dass diese Holzart einen kräftigeren, lehmreicheren Boden erfordert, als die Fichte und in ihren Ansprüchen fast noch die Buche übertrifft. Von dieser Holzart unterscheidet sie sich aber wesentlich durch beträchtlich geringeren Kalk und Kieselsäurebedarf. Beide brauchen kalireichen (lehmigen) frischen Boden, die Weisstanne begnügt sich aber mit viel weniger Kalk und weniger Kieselsäure als die Buche.

Die Fichte ist genügsamer als die Weisstanne, sie beansprucht vor Allem weniger Kali, Phosphorsäure und Stickstoffnahrung (S. 67), bedarf also geringe Quantitäten solcher Nährstoffe, welche in der Regel nur in unbedeutender Menge vorkommen und welche die Fruchtbarkeit des Bodens in erster Linie bedingen. Sie steht jedoch in ihrem Kali-, Phosphorsäure- und Stickstoffbedürfniss den Buchen und Weisstannen näher, als den Kiefern und Birken, weshalb bei ihr ein starker Holzzuwachs nur dann erwartet werden kann, wenn die Bonität des Bodens nicht wesentlich geringer ist, als die für Buchen und Weisstannen. Neben hinreichendem Kali muss guter Fichtenboden einen entsprechenden Kalkgehalt besitzen, mehr als der Boden für Weisstannen, die dagegen mehr Kali (lehmreicheren Boden) beanspruchen.

Kiefer und Birke sind die genügsamsten Holzarten. Die Trockensubstanz der Birke ist zwar mineralstoffreicher, als die der Kiefer, aber die Erträge, die man auf gleichen Flächen erzielt, sind bei dieser Holzart geringer, als bei der Fichte, und daher ergiebt die Rechnung, dass

---

[1]) Vergl. J. Schröder, Forstlich-chemische Untersuchungen, dann R. Weber, Forst- und Jagdzeitung, 1881, Januarheft.

durch Birkenholznutzungen dem Boden im Allgemeinen nahezu nur eben so viel Mineralstoffe entzogen werden, wie durch Kiefernholznutzungen. Bei gleichen Massenerträgen würde der Boden durch Birkenholznutzungen fast eben so viel, ja in Bezug auf Kali und Phosphorsäure noch etwas mehr Mineralstoffe verlieren, als durch Fichtenholznutzungen (Schröder). An sämmtliche Mineralstoffe machen diese beiden Holzarten wesentlich geringere Ansprüche, als die übrigen, deshalb begnügen sie sich auch mit sandreichen, mineralstoffärmeren Bodenarten.

Aus nachstehender Zusammenstellung kann ersehen werden, wie viel Mineralstoffe im Festmeter (Cubikmeter) Stammholz und Reisholz enthalten sind und wie viel durch Ausfuhr dieser Holzsortimente dem Waldboden entzogen werden. [1])

1 Festmeter Stammholz enthält durchschnittlich Gramm:

Holzart	Zahl der Analysen	Gesammt-Mineralstoffe	K_2O	CaO	MgO	P_2O_5	SO_3	SiO_2
Buche	3	3532	835	1619	424	176	53	264
Traubeneiche	2	3758	633	2577	108	122	44	82
Weisstanne	3	2020	564	834	169	110	53	22
Fichte	3	1879	282	1120	140	68	38	64
Lärche	1	1359	318	657	107	112	19	61
Birke	1	1792	318	591	254	141	10	148
Kiefer	1	1100	166	683	115	69	15	33

In 1 Festmeter Reisholz (Astwellen) sind im Mittel enthalten Gramm:

Buchen-Reisholz	5875	1737	2194	815	427	103	280
Eichen-Reisholz	11347	1683	7826	570	647	196	117
Weisstannen-Reisholz (Mittel aus 3 Analysen)	9282	1835	1730	1038	855	589	678
Fichten-Reisholz (Mittel aus 2 Analysen)	9148	1412	2260	835	768	282	2585
Kiefern-Reisholz	4676	793	2150	554	626	91	286
Birken-Reisholz	3795	798	1075	498	603	55	231

Diese Zahlen weisen nach, dass durch die Holzzucht dem Waldboden mehr Mineralstoffe entzogen werden, als man vielfach glaubt, die Menge derselben ist jedoch nach Holzart sehr verschieden. Je schwächere und forstlich weniger werthvolle Holzsortimente aus dem Walde kommen, desto mehr Mineralstoffe verliert der Boden. Je grösser daher der Ertrag an

[1]) Vergl. auch R. Weber, Forst- und Jagdzeitung, 1881, S. 8.

Scheitholz und je geringer der an Ast- und Reisholz (Wellenholz) ist, desto mehr wird der Waldboden geschont

Die vollen Ansprüche des Waldes an das mineralische Bodenkapital lassen sich aber aus den zur jährlichen Holzproduktion erforderlichen Mineralstoffmengen allein nicht erkennen; es ergeben sich diese erst, wenn man auch die zur jährlichen Blattbildung (Streuproduktion) nothwendigen Mineralstoffe in Rechnung bringt, wie es S. 750 für Buchen, Weisstannen, Fichten und Kiefern geschehen ist.

Es erhöhen sich dadurch je nach Holzart die Ansprüche

an die Mineralstoffe	um das	5—7	fache,
an das Kali	„ „	2—3	fache,
an den Kalk	„ „	5—20	fache,
an die Phosphorsäure	„ „	4—6	fache,
an die Kieselsäure	„ „	6—20	fache.

Durch Holznutzung allein werden mithin dem Boden sehr wenig Mineralstoffe entzogen, und der Wald macht an dieselben sehr geringe Ansprüche, wenn ihm, wie es bei geregelter Wirthschaft der Fall ist, die abgefallenen Blätter, Nadeln etc. erhalten bleiben. Durch die Streudecke werden dem Boden die zur Blattproduktion erforderlichen Mineralstoffe alljährlich zum grössten Theil wieder zurückgegeben, der Bedarf für die jährliche Holzproduktion ist dann so gering, dass erfahrungsgemäss durch die fortschreitende Verwitterung der Bodentheilchen (Gesteinstrümmer) wieder Ersatz für diesen Verlust geliefert wird. Findet aber starke Streunutzung statt, so ist die Ausfuhr an Mineralstoffen so bedeutend, dass der Ersatz durch Verwitterung nicht genügt, weshalb dann früher oder später eine Verarmung oder Erschöpfung des Bodens an einzelnen Nährstoffen (an Kali und Phosphorsäure, auf kalkarmem Boden auch an Kalk) eintreten muss. Aber selbst mineralisch kräftiger Boden muss durch starke Streunutzung schlechter werden, weil ihm dadurch die Hauptquelle für die Stickstoffnahrung entzogen wird (S. 72), abgesehen von den nachtheiligen Wirkungen, welche die Entfernung der Bodendecke auf den Kohlensäure- und Feuchtigkeitsgehalt und auf die physikalische Beschaffenheit des Bodens hat.

Mineralstoffbedarf junger Waldpflanzen im Vergleich zu den älteren Waldbäumen.

Um den Mineralstoffbedarf junger Waldpflanzen kennen zu lernen, untersuchte Dr. Dulk in Hohenheim einjährige Buchen und Kiefern, dann einjährige, zweijährige und vierjährige Saatschulpflanzen, die unter gleichen Bodenverhältnissen aufgewachsen waren.

Bei mitteldichter Reihensaat standen in der Saatschule durchschnitt-

lich auf 1 qm 3000 Stück einjährige, 2500 Stück zweijährige, 100 Stück vierjährige (verschulte) Fichtenpflanzen, ferner 2500 Stück einjährige Kiefern und 500 Stück einjährige Buchen.

Daraus berechnet sich auf Grund der Aschenanalysen (vergl. mein Buch über die Waldstreu, S. 289), dass dem Boden pro Hektar in Kilogramm entzogen wurden:

Mineralstoffe	1jährige Fichten	2jährige Fichten	4jährige Fichten	1jährige Kiefern	1jährige Buchen
	Kilogramm				
Kali	15.6	30.4	10.6	23.5	30.5
Kalk	33.5	42.8	17.0	19.5	52.1
Magnesia	2.1	7.8	3.0	3.4	9.9
Phosphorsäure . . .	8.0	18.3	8.9	11.1	18.7

Vergleicht man diese Mineralstoffmengen mit jenen, welche die Waldbäume jährlich pro Hektar aufnehmen (S. 750), so erhält man nachstehende Uebersichtstabelle:

Jährlicher Mineralstoffbedarf	der 1jährigen Buchenpflanzen	des Buchenhochwaldes		der Fichtenpflanzen			des Fichtenwaldes		der 1jährigen Kiefern	des Kiefernwaldes	
		zur Holz- und Streubildung	zur Holzproduktion	1jährigen	2jährigen	4jährigen	zur Holz- und Nadelbildung	zur Holzproduktion		zur Holz- und Nadelbildung	zur Holzproduktion
	Kilogramm pro Hektar										
Kali	30.5	14.5	4.6	15.6	30.4	10.6	8.9	4.1	23.5	7.4	2.6
Kalk	52.1	96.3	14.4	33.5	42.8	17.0	70.0	9.1	19.5	29.0	1.00
Phosphorsäure .	18.7	13.3	2.9	8.0	18.3	8.9	7.9	1.5	11.1	4.7	1.0

Diese Zahlen geben uns annähernd ein Bild über die Grösse der Ansprüche junger Kulturen an die Mineralstoffe und führen zu folgenden Ergebnissen:

a. Der jährliche Kali- und Phosphorsäurebedarf der jungen Waldpflanzen ist viel bedeutender, als der der älteren Waldbäume; entsprechend den Blättern nimmt auch bei den jungen Pflanzen der Kali- und Phosphorsäurebedarf mit dem Alter ab. Buchen- und Fichtenpflanzen beanspruchen pro Hektar mehr Mineralstoffe, als Kiefernpflanzen.

b. Der Kalkbedarf junger Waldpflanzen ist weit geringer, als jener der älteren Bäume, was mit der allgemeinen Erfahrung im Einklang steht,

dass auch die einzelnen Pflanzentheile in ihrer Jugend weniger Kalk nothwendig haben, als in späteren Entwickelungsstadien.

c. Die Mineralstoffmengen, welche die Bäume zur jährlichen Holzproduktion bedürfen, sind verschwindend klein gegenüber den Ansprüchen, welche die jungen Waldpflanzen an das Nährstoffkapital des Bodens machen.

d. Um kräftige junge Waldpflanzen zu erhalten, muss der Boden in den Saatkämpen nicht nur gut bearbeitet und humusreich sein, sondern er darf auch nicht zu wenig Phosphorsäure, Kali und Kalk enthalten. Die Saatkämpe sind bald erschöpft, wenn denselben die durch die Saatschulpflanzen entführten Bodenbestandtheile nicht wieder durch Einverleibung von Dungstoffen ersetzt werden. Sollen daher in Saat- und Pflanzschulen nachhaltig kräftige Pflanzen erzogen werden, so muss der Boden ähnlich wie beim landwirthschaftlichen Betrieb gedüngt werden. Enthält die Erde den erforderlichen Humus (Stickstoffnahrung), so wird kali- und phosphorsäurereicher, auf kalkarmem Boden auch kalkhaltiger Dünger besonders wohlthätig wirken (Compostdünger mit Holzasche, oder Rasenasche mit Knochenmehl versetzt).

Mineralstoffbedarf der landwirthschaftlichen Kulturgewächse. Es ist volkswirthschaftlich von grossem Interesse, die Ansprüche des Waldes an das mineralische Nährstoffkapital des Bodens im Vergleich zu den Ackergewächsen kennen zu lernen. Im Allgemeinen können die Bedürfnisse des Waldes und der Feldfrüchte schon aus den Ergebnissen der Aschenanalysen ihrer einzelnen Produkte ersehen werden. Die Trockensubstanz der landwirthschaftlichen Nutzpflanzen ist nicht nur im Allgemeinen procentisch reicher an Mineralstoffen, sondern enthält auch mehr Kali und Phosphorsäure, als die Trockensubstanz der Forstprodukte. Daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass die Feldgewächse alljährlich dem Boden mehr Mineralstoffe und insbesondere grössere Mengen von Kali und Phosphorsäure entziehen, als die Waldbäume.

Viel klarer und bestimmter treten aber die verschiedenen Bedürfnisse der genannten Gewächse hervor, wenn man, wie es oben bei den Waldbäumen geschah, auch für die landwirthschaftlichen Kulturgewächse den jährlichen Bedarf an mineralischen Nährstoffen pro Hektar berechnet. Kennt man den durchschnittlichen Ernteertrag, so ist die Berechnung leicht durchführbar, weil der Gehalt der Ernteprodukte an Mineralstoffen durch Aschenanalysen bereits bekannt ist.

Man kann annehmen, dass in der Mittelernte von 1 ha etwa enthalten sind:

Bezeichnung der Feldprodukte	Gesammt-Aschenmenge	K_2O	CaO	MgO	P_2O_5	SO_3	SiO_2
	Kilogramm						
Halmfrüchte	203	32	16	10	24	4	112
Hülsenfrüchte	194	50	50	12	30	10	10
Raps	224	58	44	16	48	30	10
Kleeheu	340	110	120	30	40	12	10
Kartoffeln	260	120	40	20	36	16	9
Runkelrüben	360	184	40	27	32	12	16
Wiesenheu	330	80	50	20	30	12	120
Tabak	240	62	30	15	18	13	84
Weinstock [1])	224	94	46	17	27	—	—

Nach S. 750 und S. 751 beansprucht dagegen zur jährlichen Holz- und Streuproduktion im Mittel:

ein Buchenhochwald	218	15	100	17	14	4	63
„ Weistannenhochwald	138	18	84	11	12	4	9
„ Fichtenhochwald	155	9	70	9	8	3	51
„ Kiefernhochwald	58	7	27	6	5	2	7

Wie wenig Mineralstoffe der Wald im Vergleich zu den Ackergewächsen bei vollständiger Streuschonung bedarf, ergibt sich daraus, dass nach S. 750 zur jährlichen Holzproduktion pro Hektar durchschnittlich nur nothwendig sind:

Holzbestände	Gesammt-Mineralstoffe	K_2O	CaO	MgO	P_2O_5	SO_3	Si_2O
	Kilogramm						
im Buchenhochwald	30	6	14.5	4	2.6	0.3	3
„ Eichenhochwald	27	3	21	1	1	0.2	0.4
„ Weisstannenwald	19	7	5	3	2	1	1
„ Fichtenwald	23	4	10	2	1.5	0.7	5
„ Kiefernwald	15	2.3	9	1.5	1	0.2	0.5
„ Birkenwald	13	2.5	4	2	1.4	0.1	1

Eine nähere Prüfung dieser Zahlenreihen führt zu nachstehenden praktisch wichtigen Ergebnissen:

1) Die Waldbäume entziehen dem Boden qualitativ dieselben minerali-

[1]) Nach einer Berechnung von Prof. C. Neubauer in Wiesbaden, Centralbl. f. Agrikulturchemie, 4. Jahrg. (1875), Juliheft, S. 35.

schen Nährstoffe, wie die Pflanzen des Feldes, aber in ganz anderen Mengenverhältnissen.

2) Die Waldbäume haben sehr verschiedene Bedürfnisse und machen ungleiche Ansprüche an die Mineralbestandtheile, an die Stickstoffnahrung und an den Feuchtigkeitsgrad des Bodens. Wachsen auf gleichem Boden verschiedene Holzgewächse neben einander, so entziehen sie demselben die Nährstoffe in sehr ungleicher Menge.

3) Die Laubbäume brauchen zur Holz- und Blattbildung alljährlich etwa eben so viel Mineralstoffe, als die Getreidearten und Hülsenfrüchte, beanspruchen aber viel geringere Mengen der werthvollen und selteneren Bestandtheile (Kali und Phosphorsäure), nehmen dagegen weit mehr Kalk auf als die Halmfrüchte. Alle anderen landwirthschaftlichen Nutzpflanzen erschöpfen den Boden viel schneller und stärker als selbst die anspruchvollsten Laubbäume.

Aus den Aschenanalysen geht hervor, dass die Eschen, Ahorne, Aspen, Ulmen, Pappeln,[1]) Linden mehr Mineralstoffe bedürfen als die Eichen und Rothbuchen.

4) Die Nadelbäume sind viel genügsamer als die Laubbäume, nur die Weisstanne nähert sich in ihren Ansprüchen der Rothbuche, insbesondere was ihren Bedarf an Kali und Phosphorsäure betrifft. Genügsamer sind die Fichten, und die wenigsten Bedürfnisse haben die Kiefern und von den Laubhölzern die Birke, welche recht gut auf sandigem Boden fortkommt, wenn er Feldspathfragmente (Kali) enthält. Die Acacie fordert mehr als die Birke,[2]) sie braucht, um ihre Blätter zu bilden, viel mehr Stickstoffnahrung, weit mehr Mineralstoffe, und unter diesen grössere Mengen von den selteneren Substanzen des Bodens, Phosphorsäure, Kali und Schwefelsäure. Sie entwickelt sich daher um so kräftiger, je besser der Boden ist.

5) Sehr bezeichnend für alle Waldbäume ist, dass sie einen weit geringeren Bedarf an Phosphorsäure und Kali haben als alle landwirthschaftlichen Kulturgewächse; Buchen, Eichen und andere Laubhölzer, dann Weisstannen beanspruchen von diesen selteneren und

---

[1]) Bekanntlich entkräften die Pappeln den Boden sehr; sie verbreiten ihre Wurzeln vorzugsweise in den oberen Bodenschichten und gehen nicht in den Untergrund. Die Beschädigung der Ernten von Feldfrüchten durch die Nähe von Pappeln wird weniger durch die Beschattung, als durch Entziehung von Nahrung durch die weit sich in das Feld hineinverbreitenden Wurzeln hervorgerufen. Obstbäume bringen an Wegen weniger Nachtheile, da deren Wurzeln sich nicht sehr ausbreiten.

[2]) P. Fliche und L. Grandeau, Annales de Chimie et de Physique. Ser. 5, Tome VIII, Août 1876, p. 489.

werthvolleren Bodenbestandtheilen mehr als Lärchen und Fichten, und diese wieder mehr als Kiefern und Birken.

Eine weitere charakteristische Eigenthümlichkeit der meisten Waldbäume besteht darin, dass sie gegenüber fast allen Ackergewächsen grossen Ansprüche an Kalk machen; nur die Kleearten übertreffen selbst die kalkbedürftigen Eichen und Buchen; aber auch die Fichten brauchen zur Nadel- und Holzbildung alljährlich mehr Kalk, als fast alle Feldgewächse. Die anspruchlose Kiefer steht auch in dieser Beziehung weit zurück und übertrifft nur die Halmfrüchte, welche unter den Ackergewächsen am wenigsten Kalk aufnehmen.

6) Für die Blattbildung ist der Bedarf an Mineralstoffen so gross, dass durch Streunutzung dem Walde unverhältnissmässig mehr Mineralstoffe entzogen werden, als durch Holznutzung. Bei vollständiger Erhaltung der Bodendecke (Streuschonung) vermindert sich der jährliche Mineralstoffbedarf der Waldbäume so bedeutend, dass sie von allen Ackergewächsen weit übertroffen werden. (Vergl. obige Tabelle). Zum Holzzuwachs allein brauchten sie verhältnissmässig sehr geringe Mengen von Mineralstoffen; fehlt es nicht an Feuchtigkeit, so können sie sich in höherem Alter auf geschontem humusreichem Boden selbst bei Gegenwart sehr geringer Mengen von Mineralstoffen kräftig entwickeln. In der Jugend machen sie aber grössere Ansprüche. Freistehende Bäume, denen die abgefallenen Blätter durch Luftströmungen entführt werden, machen an den Boden weit grössere Ansprüche als die Bäume im geschlossenen Holzbestande. Obstbäume müssen unter Umständen gedüngt werden. Aber dennoch sind die Ansprüche der Bäume auch auf geschontem Boden nach Holzart verschieden Buchen und Weisstannen brauchen zur jährlichen Holzerzeugung mehr Kali und Phosphorsäure und erfordern einen lehmreicheren Boden als Eichen und Fichten, und diese brauchen wieder mehr als Kiefern und Birken. Ein reichlicher Holzertrag lässt sich nur dann erwarten, wenn der Boden alle erforderlichen Nährstoffe zu liefern im Stande ist und namentlich das Kalkbedürfniss der Bäume zu decken vermag. Eichen, Buchen und Fichten brauchen zum jährlichen Holzzuwachs mehr Kalk als Weisstannen, Kiefern und Birken. Lehmreiche und kalkhaltige Böden sind deshalb für die Forstkultur im Allgemeinen am besten; kalkarmen, aber lehmreichen Boden verlangt die Weisstanne, während sich die Birken und Kiefern mit kalkarmen und lehmarmen Boden begnügen.

Aus vorstehenden Sätzen und Zahlen erklärt sich auch, warum der

Waldboden selbst bei Streunutzung der Erschöpfung weit länger widersteht, als der Ackerboden, warum ferner zur Aufforstung der schlechteren, zur landwirthschaftlichen Kultur nicht mehr geeigneten Bodenarten nur die anspruchsloseren Nadelhölzer, Fichten und zumal Kiefern, nicht aber Weisstannen, Buchen und Eichen verwendet werden können.

Betrachtung der einzelnen anorganischen Bestandtheile der Pflanzen.

Zu den anorganischen Pflanzenbestandtheilen sind nicht nur die unverbrennlichen Aschenbestandtheile, sondern auch das Wasser und die anorganischen Stickstoffverbindungen, die Ammoniak- und salpetersauren Salze zu rechnen, welche beim Verbrennen zersetzt werden und deshalb im Aschenrückstand nicht nachgewiesen werden können.

Das Wissenswertheste über den Wassergehalt der Pflanzen wurde schon im ersten Abschnitt besprochen, hier haben wir nur noch die übrigen anorganischen Pflanzenbestandtheile näher kennen zu lernen.

I. Anorganische Pflanzenbestandtheile, welche beim Einäschern vegetabilischer Stoffe zersetzt werden.

Ammoniaksalze und salpetersaure Salze (Nitrate).

Seitdem auf das Unzweifelhafteste nachgewiesen ist, dass Ammoniak- und salpetersaure Salze unentbehrliche Nahrungsstoffe für die grünen Pflanzen sind, die aus dem Boden aufgenommen werden, um den erforderlichen Stickstoff zur Bildung der organischen Stickstoffverbindungen (der Alkaloide, der Eiweisskörper und ihrer Zersetzungsprodukte) zu liefern, hat man sich schon vielfach bemüht, die Anwesenheit dieser wichtigen Nährstoffe in den Pflanzensäften zu constatiren. In der That ist es gelungen, diese anorganischen Stickstoffverbindungen im Safte vieler Pflanzen und Pflanzentheile in geringer Menge nachzuweisen. Sie gehören zu den beachtenswerthesten Bestandtheilen aller höheren grünen Pflanzen, finden sich darin aber in der Regel nur in verschwindend kleinen Quantitäten, weil sie fortwährend verändert und in organische stickstoffhaltige Substanzen umgewandelt werden.

Aus Vegetationsversuchen, welche J. Lehmann mit Buchweizen, Mais, Tabak und Lupinen vornahm, geht hervor, dass es Pflanzen gibt, welche zur normalen Entwickelung als Stickstoffnährmittel vorzugsweise

Ammoniaksalze beanspruchen, während andere diese Salze nicht zu verwerthen vermögen, dagegen bei Darreichung von salpetersauren Salzen sich gut entwickeln (Centrlbl. f. Agrikulturchemie, 7. Bd., S. 403).

Vorkommen der Ammoniaksalze in den Pflanzensäften. Ammoniaksalze finden sich in dem Safte der verschiedensten Pflanzen und Pflanzentheile, sie fehlen wohl in keiner Pflanze, sind aber stets nur in minimalen Quantitäten vorhanden.

Der qualitative Nachweis von Ammoniakverbindungen kann in vielen Pflanzensäften auf eine sehr einfache Weise geschehen. Wird der zuckerhaltige Ahornsaft, Birkensaft, Runkelrübensaft abgedampft, so entwickelt er auf Zusatz von Kalk oder Alkalien ziemlich starken Ammoniakgeruch; ebenso hinterlässt das Thränenwasser der Weinrebe mit einigen Tropfen Salzsäure abgedampft, eine farblose Masse, welche auf Zusatz von Kalk reichlich Ammoniak entwickelt (J. v. Liebig). In gleicher Weise lassen sich im Safte frischer Tabakblätter Ammoniaksalze nachweisen.

Hosäus hat (1864 und 1865) eine grosse Anzahl von Pflanzen in verschiedenen Perioden der Entwickelung auf ihren Gehalt an Ammoniak (und Salpetersäure) untersucht und gefunden, dass beide Stickstoffverbindungen in allen Pflanzen enthalten waren.[1]) Fast durchgehends waren salpetersaure Salze in beträchtlich grösserer Menge vorhanden, als Ammoniakverbindungen. Der Ammoniakgehalt betrug in frischen Pflanzentheilen zwischen 0.05 bis 0.22 %.

Die früheren Methoden der Ammoniakbestimmung in Pflanzen lieferten meist zu hohe Resultate, weil während der Untersuchung die in den Pflanzensäften gleichzeitig vorhandenen Eiweissstoffe sich leicht verändern und zum Theil in Ammoniak sich umwandeln können.

Gegenwärtig geschieht die Bestimmung des Ammoniakgehaltes vegetabilischer Stoffe am besten nach der Schlösing'schen Methode, welche darin besteht, dass man das Ammoniak durch Kalkmilch oder durch Magnesia austreibt und in titriter Schwefelsäure auffängt.

E. Schulze und H. Schultze fanden im Safte der

Futterrüben	0.015 %	Ammoniak	(Mittel aus 8 Analysen),
Steckrüben	0.012 %	„	(Mittel aus 2 Analysen),
Möhren	0.021 %	„	(Mittel aus 4 Analysen).[2])

Vorkommen salpetersaurer Salze in Pflanzensäften. Salpetersaure Salze (Nitrate) wurden schon in Wurzeln, Stengeln, Blättern einer grossen Anzahl von Pflanzen nachgewiesen. Es enthalten aber

[1]) Jahresber. über die Fortschr. d. Agrikultur-Chemie. 7. Jahrg. (1864) S. 84, dann 9. Jahrg. (1866), S. 141.

[2]) Landw. Vers.-Stat., 9. Bd. S., 451.

nicht nur die verschiedenen Pflanzen und Pflanzenorgane, sondern auch dieselben Pflanzen nach Bodenbeschaffenheit, Düngung, Witterungsverhältnissen sehr ungleiche Mengen von Salpetersäure. So finden sich z. B. in der Trockensubstanz des beblätterten Stengels der Bohnen nur 0.02 bis 0.5 % dagegen im beblätterten Maisstengel 0.62 %, in den Blättern des Kopfsalates 1.54 bis 1.71 %, in rothen Rüben sogar 3 bis 3,5 % Salpetersäure.

In den meisten Pflanzen kommen aber Nitrate in höchst geringer Menge vor, eine Ausnahme machen die Rüben (Futterrüben, Zuckerrüben, Steckrüben etc.), dann der Tabak und viele Gemüse (Kopfsalat, Kohlraben, Blumenkohl etc.), welche erhebliche Mengen enthalten.

Die Runkelrüben sind auf stark gedüngten Feldern oft so reich an Nitraten, dass $^1/_3$ vom Gesammtstickstoff (in einzelnen Fällen sogar eine noch grössere Menge) in Form solcher Salze vorhanden ist, Auch in den Maispflanzen ist der Nitratgehalt nicht unbedeutend.

H. Hosäus[1]) fand in vielen von ihm untersuchten Pflanzen im frischen Zustande

zwischen 0.25 und 0.78 % Salpetersäure und
„ 0.05 und 0.22 „ Ammoniak.

Die Methode, nach welcher Hosäus die Bestimmung des Salpetersäure- und Ammoniakgehaltes ausgeführt hat, lieferte aber viel höhere Zahlen, als für dieselben Pflanzen nach der jetzigen bewährten Schlösing'schen Methode erhalten werden.

Das von Schlösing angegebene Verfahren zur Bestimmung des Salpetersäuregehaltes der Pflanzen (bei Gegenwart organischer Substanzen) besteht darin, dass man zuerst die Salpetersäure des zu untersuchenden Pflanzenauszugs durch Kochen mit Eisenchlorür und Salzsäure in Stickstoffoxydgas überführt, dieses sodann über Quecksilber auffängt und durch Hinzutreten von Sauerstoff wieder in Salpetersäure verwandelt, welche durch Titriren mit Normal-Natronlauge leicht bestimmt werden kann.

Diese Methode liefert sehr genaue Resultate, ist leicht ausführbar und hat sich stets bewährt.[2])

Nach dieser Methode unternahmen im Jahre 1861 L. Sutter und Alwens eine Reihe von Salpetersäurebestimmungen in verschiedenen Pflanzen und Pflanzentheilen.[3]) Die Trockensubstanz der meisten Gewächse

---

[1]) Jahresb. über die Fortschr. der Agrik.-Chem., 7. Jahrg. (1864). S. 84.

[2]) Eine nähere Beschreibung dieses Verfahrens findet sich in Frosenius, Anleitung zur quantitativen Analyse, 5. Aufl., S. 427, dann in Grandeau's Handbuch der agrikulturchemischen Analysen, S. 24. Vergl. auch Landw. Vers.-Stat., 12. Bd. (1860), S. 167. dann 26. Bd., S. 268 und Zöller's „Oekonomisch. Fortschr.", 1. Jahrg., S. 102

[3]) Oekon. Fortschr., 1. Jahrg. (1867), S. 97.

enthielt nur zwischen 0.02 bis 0.6 % Salpetersäure; reicher daran waren

die Rippen der Tabakblätter[1]) mit 2.28 % Salpetersäure (Mittel a. 3 Anal.),
die rothen Rüben . . . . „ 1.92 „ „ (Mittel a. 2 Anal.),
die Weissrüben . . . . . „ 1.89 „ „ (Mittel a. 3 Anal.),
die Runkelrüben . . . . „ 1.67 „ „ (1 Analyse),
Kopfsalat . . . . . „ 1.62 „ „ (Mittel a. 2 Anal),
Erdkohlraben . . . . . „ 1.18 „ „ (Mittel a. 2 Anal.),
Blumenkohl . . . . . „ 1.18 „ „ (1 Analyse).

Die Samen der Pflanzen, zumal die Getreidekörner, sind frei von Salpetersäure oder enthalten davon nur Spuren; auch H. Schultze und E. Schulze konnten in reifen Weizen-, Roggen-, Gerste- und Haferkörnern keine Salpetersäure nachweisen. Ebenso finden sich in den Kartoffelknollen nur minimale Mengen, während das trockene Kartoffelkraut einen Salpetersäuregehalt von 0,49 % zeigte.

Eine umfassende Arbeit über den Salpetersäuregehalt der landwirthschaftlichen Kulturgewächse in verschiedenen Entwickelungsstadien lieferten R. Frühling und H. Grouven.[2]) In der Trockensubstanz von Weizen-, Roggen- und Haferpflanzen, dann von Rothklee, Luzerne und Esparsette, von Erbsen und Linsen erreichte der Salpetersäuregehalt in keiner Entwickelungsperiode selten mehr als $^1/_{100}$ %, nur in der Gerste, welcher unter diesen Pflanzen die höchste Zahl für den Salpetersäuregehalt zukommt, stieg er während der Blüthe bis auf 0.04 %. Reicher daran waren

die Zuckerrübenblätter mit 0.28—1.60 % Salpetersäure,
das Kartoffelkraut „ 0.10—0.55 % „
der Mais „ 0.10—0.55 % „

Bei allen untersuchten Pflanzen zeigte sich meist eine sehr bedeutende Verringerung des Salpetersäuregehalts zur Zeit der Reife.

H. Schultze und E. Schulze untersuchten verschiedene Rüben[3]) und fanden in der Trockensubstanz der Futterrüben auf gedüngtem Boden im Mittel 2 % Salpetersäure, in einer Sorte sogar über 3 %; ärmer waren Steckrüben und Mohrrüben. Kein anderes Futtermittel erreicht, nach den bis jetzt vorliegenden Bestimmungen zu urtheilen, die Rüben im Salpetersäuregehalt. Auch Sutter und Alwens haben in der Trockensubstanz der Weissrübe 3.49 % nachgewiesen, und Zöller fand in frischen Zucker-

[1]) Die entrippten Tabakblätter enthielten nur 0.42 % Salpetersäure (Mittel aus 4 Analysen). Daraus folgt, dass die Nitrate den Tabakblättern durch die Rippen zugeführt worden, und aus der Abnahme derselben in der Blattsubstanz lässt sich schliessen, dass die Ueberführung der Salpetersäure in Eiweissstoffe vorzugsweise in den Blättern geschieht.

[2]) Landw. Vers.-Stat., 8. Bd. (1866), S. 471 und 9. Bd., S. 9 u. 150.

[3]) Landw. Vers.-Stat., 9. Bd., S. 444.

rüben 0.67 bis 0.90 %, in den Blättern derselben 0.32 bis 0.92 % Salpetersäure.[1])

Zahlreiche Untersuchungen wild wachsender Pflanzen und Kulturgewächse von H. Wulfert[2]) führten ebenfalls zu dem Ergebnisse, dass der Salpetersäuregehalt der Pflanzen sehr verschieden ist. In der Trockensubstanz der meisten Pflanzen finden sich nur Spuren oder sehr geringe Mengen von Nitraten, während in einzelnen einige Procente vorkommen.

In den Blättern der Buffbohne (Vicia faba maj.) konnte E. Emmerling zu keiner Periode ihrer Entwickelung nennenswerthe Mengen von Salpetersäure nachweisen, ebenso waren Blüthen, Früchte und Samen frei davon, während Stengel und Wurzeln einen sehr verschiedenen Gehalt an Salpetersäure ergaben, und zwar nahm die Menge derselben mit der Entfernung von den Wurzeln, also mit der Höhe ab. Es gehen demnach die aus dem Boden aufgenommenen salpetersauren Salze von den Wurzeln aus in die Stengel über, verschwinden aber in den Blättern schnell, weil diese Organe wahrscheinlich vorwiegend den Ort bilden, wo die Salpetersäure zu stickstoffhaltigen organischen Verbindungen (Eiweissstoffen) umgewandelt wird. Die ersten Veränderungen der Nitrate in den Blättern bestehen vielleicht in deren Zerlegung durch die Pflanzensäuren (Oxalsäure, Weinsäure etc.). Es entsteht dabei freie Salpetersäure, während der Kalk oder das Kali sich mit der betreffenden Pflanzensäure vereinigt. Die freie Salpetersäure gibt dann möglicherweise durch Einwirkung auf stickstofffreie organische Substanzen zur Entstehung gewisser organischer Stickstoffverbindungen (zur Bildung von Amidverbindungen) Veranlassung (vergl. S. 667), aus welchen schliesslich Eiweissstoffe hervorgehen können.

Schönbein beobachtete, dass im Safte vieler Pflanzen auch salpetrigsaure Salze (Nitrite) vorkommen; denn wird z. B. der ausgepresste Saft von Kopfsalat (Lactuca sativa) oder der von Löwenzahn (Leontodon taraxacum) mit Jodkaliumstärkekleister und etwas Schwefelsäure vermischt, so erfolgt eine starke blaue Färbung durch Bildung von Jodstärke. Beim Stehen des Saftes an der Luft gibt er aber sehr bald die Reaktion auf salpetrige Säure nicht mehr.

2. Die feuerfesten Mineralstoffe der Pflanzen oder ihre Aschenbestandtheile.

Die Bekanntschaft mit der quantitativen mineralischen Zusammensetzung der forst- und landwirthschaftlichen Produkte ist von viel grösserer Bedeutung als die Kenntniss der Gesammtaschenmengen; denn will man

[1]) Journ. f. Landw. 1866, S. 480.

[2]) Landw. Vers.-Stat., 12. Bd. (1870), S. 164.

sich darüber belehren, welche und wie viel Mineralstoffe die Waldbäume und Feldgewächse zur Erzeugung ihrer einzelnen Theile nothwendig haben und in welchem relativen Verhältnisse die einzelnen Mineralstoffe dem Boden entzogen werden, so kann dies nur dadurch geschehen, dass man sich mit der mineralischen Zusammensetzung der Bodenerzeugnisse näher bekannt macht. Zur Produktion einer bestimmten Quantität, z. B. eines Centners Korn, Heu, Klee, Holz, Blätter etc. gehören die Aschenbestandtheile, welche in 1 Ctr. dieser Produkte enthalten sind und welche der Boden liefern muss. Es lässt sich leicht berechnen, wie viel von den einzelnen Mineralstoffen durch die jährlichen Ernten, oder durch Holz-, Rinden-, Streunutzung u. s. w. dem Boden entzogen werden und wie gross der Verlust durch Verkauf der Ernteprodukte ist. Da aber ein Boden nur dann seine Fruchtbarkeit behalten und auf die Dauer hohe Erträge liefern kann, wenn demselben die durch die Ernten entzogenen Mineralstoffe wieder ersetzt werden, so lässt sich auf Grund dieser Kenntnisse auch leicht feststellen, wie gross der Ersatz für die einzelnen Mineralstoffe durch Düngung sein muss.

Bei der nun folgenden speciellen Betrachtung der einzelnen Mineralbestandtheile der Pflanzen ist auf diese Fragen Rücksicht genommen.

a. Kali, K_2O.

Vorkommen und Verbreitung der Kalisalze im Pflanzenreiche.

Kalisalze bilden einen wesentlichen Bestandtheil aller Pflanzen und Pflanzentheile, kommen aber in verschiedenen Pflanzen und Organen in sehr verschiedener Menge vor. Man findet sie in den niedersten Pflanzen (Pilzen) bis hinauf zu den höchst entwickelten Bäumen. Die Landpflanzen sind meistentheils reicher an Kaliverbindungen als die Meeresgewächse.

Schon diese allgemeine Verbreitung der Kalisalze im Pflanzenreiche deutet darauf hin, dass sie zur Ernährung und zum Leben der Pflanzen nothwendig sein müssen. In der That ist durch viele Vegetationsversuche mit Bestimmtheit nachgewiesen, dass das Kali für alle Pflanzen ohne Unterschied ein unentbehrlicher Nährstoff ist, und dass bei vollständigem Ausschluss oder bei ungenügender Zufuhr desselben niemals eine normale Entwickelung der Pflanzen oder eine erhebliche Produktion von organischer Substanz stattfindet.[1]) Es nimmt vorzugsweise an der Bildung von Stärke-

[1]) Die Unentbehrlichkeit der Kalisalze für den thierischen Organismus haben wir schon früher kennen gelernt (S. 723). Es sammelt sich in den einzelnen Theilen des Thierkörpers von der frühesten Jugend an bis zur vollkommenen Entwickelung eine gewisse Summe von Mineralstoffen an, die durch die Speisen und durch das Futter dem thierischen Organismus zugeführt werden und von unserem Wiesen- und Ackerboden stammen. Nach

mehl und Zucker Antheil [1]), ist für die Stärkemehl- und Zuckerbildung der wichtigste Mineralstoff, betheiligt sich aber, wie es scheint, auch an der Bildung des Chlorophylls in den Blättern (S. 521 u. 551) und bei der Wanderung der Stärke und der Eiweissstoffe von einem Organe zum andern. Wie die Phosphorsäure ein treuer Begleiter der Eiweissstoffe ist, so treffen wir überall die Kohlenhydrate (Stärkemehl und Zucker) in Gesellschaft mit Kalisalzen. [2]) Fast immer findet sich das Kali in den Pflanzen an organische Säuren (Pflanzensäuren), an Weinsäure, Oxalsäure, Citronensäure, Aepfelsäure gebunden in Form saurer Salze im Pflanzensafte gelöst vor. Beim Verbrennen oder Einäschern vegetabilischer Stoffe gehen diese Salze in kohlensaures Kali (Potasche) über. Deshalb ist das Kali in den Pflanzenaschen grösstentheils an Kohlensäure gebunden, nur ein sehr kleiner Theil desselben findet sich darin als schwefelsaures, phosphorsaures, kieselsaures Salz und als Chlorkalium. In solchen Pflanzenaschen, welche reich an Kieselsäure oder an Phosphorsäure sind (wie in den Aschen der Gräser, in Samenaschen), bleibt die Kohlensäure nach dem Glühen nicht zurück, denn sie wird durch diese Säuren beim Glühen ausgetrieben.

Bezüglich des Gehaltes und der Vertheilung des Kalis im Pflanzenkörper lassen sich auf Grund zahlreicher Aschenanalysen folgende allgemeine Gesetze ableiten:

1) Stets sind die jungen, im lebhaften Wachsthum begriffenen Theile der Pflanzen viel kalireicher als die abgestorbenen älteren Theile der Pflanzen, in welchen die Lebensthätigkeit erloschen ist. Ueberall, wo eine Neubildung von Zellen stattfindet, spielen Kalisalze (und Phosphate) eine sehr wichtige Rolle. Wahrscheinlich stehen Kaliverbindungen mit der Umwandlung der Stärke in Zucker und Cellulose, also mit der Bildung der Zellhäute in inniger Beziehung. Knospen, junge Triebe, junge Blätter,

---

dem Tode des Thieres gelangen diese Mineralbestandtheile durch die Verwesung wieder in den Boden; auch durch Düngen mit Blut, Hautabfällen, Wolle, Haaren, Sehnen, Knochen, Klauen, mit festen und flüssigen Exkrementen werden die entzogenen Mineralbestandtheile dem Boden wieder zurückgegeben und zur Ernährung einer neuen Anzahl von Pflanzen disponibel gemacht.

[1]) Nobbe, Schröder u. Erdmann, „Die organische Leistung des Kalium in der Pflanze.“ Chemnitz, 1871.

[2]) Liebig, der die Pflanzensäuren als das erste organische Bildungsmaterial für die höher zusammengesetzten Pflanzenbestandtheile betrachtet (S. 276), nimmt an, dass nur bei Gegenwart von Alkalien, insbesondere von Kali, Säurebildung in den Pflanzen stattfinden kann, und dass auch bei der weiteren Umwandlung der Säuren in Stärkemehl, Zucker, Gummi die Alkalien betheiligt sind.

Näheres über die Funktionen der pflanzenernährenden Mineralstoffe und über die Quellen derselben wird erst im zweiten Theile dieses Werkes besprochen werden.

grüne Stengel, junge Zweige, die inneren jungen Rindenschichten, das Cambium, junge Pflanzen sind deshalb reicher an Kalisalzen, als abgestorbene Blätter und Nadeln, als reife und abgestorbene Stengel, abgestorbene Aeste und Zweige, als Borkenrinde, Kernholz u. s. w. Kali und Phosphorsäure, diese beiden so wichtigen und im Boden oft nur in sehr geringer Menge vorhandenen mineralischen Nährstoffe, haben die Tendenz, immer aus den älteren Theilen bis auf einen kleinen Rest auszuwandern und in die jüngeren Theile überzugehen, um dort wieder aufs Neue Arbeit zu leisten und sich an der Bildung neuer organischer Pflanzenbestandtheile zu betheiligen. Die meisten übrigen Aschenbestandtheile, insbesondere Kalk und Kieselsäure, bleiben dagegen in den abgestorbenen Pflanzentheilen zurück. Diese beiden Mineralstoffe werden daher im Walde durch den jährlichen Laub- und Nadelabfall, dann durch das abfallende Reisig- oder Dürrholz und durch die abfallenden Borkenschuppen der Rinde in ungleich grösserer Menge von den Bäumen abgeschieden und dem Boden zurückgegeben, als Kali und Phosphorsäure.

2) Die Blätter sind die kalireichsten Organe der Pflanzen, und zwar enthalten sie um so mehr Kalisalze, je jünger sie sind. Alle blattreichen und krautartigen Gewächse zeichnen sich deshalb durch grösseren Kaligehalt aus als blattarme Pflanzen. Klee und kleeartige Gewächse, Wiesengräser und andere Futterkräuter, Tabak, Hopfen, die Gemüsearten (Weisskraut, Kopfsalat, Gurken, Rettig, Blumenkohl, Spinat) zählen zu den kalireichsten Pflanzen und enthalten von diesem Mineralstoff weit mehr als die blattarmen Getreidearten. Kalisalze gehören zu jenen Mineralstoffen, welche vorzugsweise zur Blattbildung nothwendig sind.

Sehr reich an Kali sind auch die Aschen aller Samen und vieler Früchte. Man findet darin selten unter 25—35 %, bisweilen sogar 50 % und darüber (Rosskastanie und echte Kastanie, Eicheln, Weintraube, Birne, Kirsche und Pflaume).

3) Alle Pflanzen und Pflanzentheile, in denen grosse Mengen von Stärkemehl, Zucker oder Gummi producirt und abgelagert werden, zeichnen sich durch grossen Gehalt an Kali aus. Rüben aller Art, insbesondere Zuckerrüben, dann Kartoffeln, sämmtliche Theile des Weinstockes, namentlich die Trauben, sind sehr kalireich.

Solche Gewächse, die viel Kali enthalten und zu ihrer Entwickelung viel beanspruchen, dem Boden also auch erhebliche Mengen entziehen, wurden von J. v. Liebig auch als „Kalipflanzen“ bezeichnet. Eine kräftige Entwickelung dieser Pflanzen setzt immer einen gewissen Reichthum des Bodens an Kalisalzen voraus; sie können nur dann reichliche Erträge liefern, wenn ihnen der Boden neben den übrigen Nähr-

stoffen die erforderlichen Kalimengen in aufnehmbarer Form zur Disposition stellt.[1]) Auf einem kaliarmen Sand-, Kies-, Moor- oder reinem (thonfreiem) Kalkboden wird man niemals starken Graswuchs finden,[2]) eben so wenig werden darauf ohne entsprechende Kalidüngung (im Verein mit Phosphaten und Nitraten oder Ammoniaksalzen) Zuckerrüben, Kartoffeln, Tabak, Klee, Weinstock, Gemüse befriedigende Erträge liefern.[3])

Kaligehalt der landwirthschaftlichen Kulturgewächse.

Alle Kulturpflanzen beanspruchen Kalisalze in nicht unbedeutender Menge, doch ist der Bedarf derselben nach Pflanzenart verschieden. Man kann kalibedürftige und kaligenügsame Pflanzen unterscheiden. Zur ersten Klasse gehören: die Rüben (Zuckerrübe, Weissrübe, Futterrübe, Kohlrübe, Moorrübe etc.), Kartoffeln, Kleearten (Rothklee, Luzerne, Esparsette), der Tabak, Weinstock, Hopfen, das Wiesengras, die Gemüsearten und essbaren Pilze. Zu den kaligenügsamen Pflanzen können gerechnet werden: die Erbsen, Bohnen, Wicken, die Oelfrüchte und die Getreidearten, namentlich die Sommerfrüchte.[4]) Der mittlere Kaligehalt der wichtigsten Ackerge-

---

[1]) Mehr oder weniger kalireich sind alle lehm- oder thonreichen Bodenarten, dann jene, die von feldspathreichen Gesteinen, insbesondere solchen, die viel Orthoklas (Kalifeldspath) enthalten, abstammen (Granit-, Porphyrboden etc.). Die Weinpflanzen gedeihen am Rhein auf dem Thonschieferboden vorzüglich, weil derselbe sich leicht zersetzt und reich an assimilirbaren Kalisalzen ist.

[2]) Kalireicher (thonhaltiger) Boden mit entsprechender Feuchtigkeit begünstigt den Graswuchs sehr. Da die Gräser entschiedene Lichtpflanzen sind, findet sich in dicht geschlossenen Holzbeständen kein Gras, erst bei später eintretender Lichtung begrünt sich der Waldboden mehr und mehr.

[3]) Welchen Einfluss der Kaligehalt des Bodens auf die Qualität der Ernteprodukte haben kann, beweist die Thatsache, dass Tabakblätter, die auf kaliarmem Boden gewachsen sind und wenig Kali, aber viel Kalk enthalten (beide an Aepfelsäure, Citronensäure gebunden), Cigarren liefern, welche schlecht brennen und kohlen, auch wenn sie gut gewickelt sind (Nessler). In der Asche aller leicht verbrennlichen Tabaksorten herrschen Kalisalze vor. Düngungen mit Kalisalzen, kohlensaurem, schwefelsaurem, salpetersaurem Kali erhöhen die Verbrennlichkeit des Tabaks; es sind aber bei der Düngung grössere Mengen von Chlorkalium zu vermeiden, weil die Chloride auch einen schwer verbrennenden, kohlenden Rauchtabak geben. Düngungen mit thierischen Stoffen (Knochenmehl, Horn- und Klauenabfällen, Blut, Menschenexkrementen, Jauche, Pferdedünger) erzeugen starken (albumin- und nicotinreichen) Tabak, während Kuhdünger, überhaupt phosphorsäure- und ammoniakarmer Boden milden Tabak von geringerem Albumin- und Nicotingehalt hervorbringt.

[4]) Sämmtliche Pilze, auch die Schwämme des Waldes brauchen zu ihrer Ernährung und zum Wachsthum viel Kali und Phosphorsäure, dagegen ist ihre Asche sehr arm an Kalk und Magnesia und ganz frei von Kieselsäure und Eisen. In 100 Thln. Trüffelasche sind enthalten 54 Thle. Kali und 33 Thle. Phosphorsäure; in der Asche der Steinmorchel 50 % Kali und 39 % Phosphorsäure, in der Asche der Speisemorchel 50 % Kali und 39 % Phosphorsäure.

wächse ist aus der Tabelle III. im Anhang zu ersehen. Die kalibedürftigen Pflanzen enthalten in ihrer Trockensubstanz 2—4, bisweilen auch 5 %, die genügsameren 0.5—2.0 % Kali. Im Stroh der Getreidearten, Hülsenfrüchte und Oelpflanzen finden sich 0.5—2.0 %, in den Getreidekörnern 0.4—0.6 %, in den Samen der Oelpflanzen (Raps, Lein, Mohn, Hanf) 0.8—1 %, in den Samen der Hülsenfrüchte 1—1.5 % Kali.

Welche beträchtliche Kalimengen durch den Anbau gewisser Kulturpflanzen dem Boden entzogen werden, und wie bedeutend die Kaliausfuhr durch die Ernten sein kann, ist aus nachfolgender Uebersicht zu entnehmen.

In einer mittleren Ernte nachstehender Feldfrüchte sind pro Hektar durchschnittlich folgende Kalimengen (in Kilogramm) enthalten:

Zuckerrüben, Blätter . .	52.00	Summa	169,0 kg Kali,
„ Wurzel . .	117.00		
Kartoffeln, Blätter . . .	21.80	Summa	124.40 kg Kali,
„ Knollen . . .	102.60		
Luzerne, Heu			122.40 kg Kali,
Rothklee, Heu			102.50 kg Kali,
Wiesenheu			76.00 kg Kali,
Tabak			74.00 kg Kali,
Erbsen, Körner	15.50	Summa	53.90 kg Kali,
„ Stroh	38.40		
Winterroggen, Körner . .	10.19	Summa	50.99 kg Kali,
„ Stroh . .	40.80		
Winterweizen, Körner . .	12.31	Summa	37.51 kg Kali,
„ Stroh . .	25.20		

Kaligehalt der Waldbäume und der Forstprodukte. Schon früher (S. 750) wurde berechnet, dass zur jährlichen Produktion von Holz und Blättern

ein Buchenwald pro Hektar ca. 14.5 kg Kali,
„ Weisstannenwald „ „ 17.8 „ „
„ Fichtenwald „ „ „ 8.8 „ „
„ Kiefernbestand „ „ 7.4 „ „

nothwendig hat. Bei den Waldbäumen ist somit das Bedürfniss nach Kali weit geringer als bei den Ackergewächsen. Keine landwirthschaftliche Nutzpflanze begnügt sich mit so wenig Kali, als der Wald, der jedoch nach Holzart auch kalireicheren und kaliärmeren Boden beansprucht. Die Laubhölzer verlangen kalireicheren Boden, als die Nadelbäume, und unter den Laubhölzern sind Ahorn, Eschen, Eichenschälwald und Ulmen noch kalibedürftiger, als Rothbuchen, Eichen und Hainbuchen. Unter den Nadel-

hölzern zeichnet sich die Weisstanne durch grösseren Kaligehalt aus, sie steht mindestens der Rothbuche und Eiche gleich; an diese schliesst sich die Lärche an, dann die Fichte, und am wenigsten Kali erfordern Birken und Kiefern.

Wie wenig Kalisalze die Forstprodukte im Vergleich zu den landwirthschaftlichen Gewächsen dem Boden entziehen, kann man schon daraus ersehen, dass in der Trockensubstanz

des Stammholzes im Mittel nur . . .	0.05—0.15 %
der Rinde	0.15—0.30 %
der stärkeren Aeste	0.24—0.30 %
der schwächeren Aeste	0.34—0.46 %
der Samen	0.60—1.40 %
der grünen Blätter und Nadeln . . .	0.60—1.00 %

Kali enthalten ist, während der Kaligehalt der Feldfrüchte ungleich grösser ist (S. 773).

Die Blätter und Samen sind die kalireichsten Theile der Bäume, am geringsten ist der absolute Kaligehalt im Stammholz. Trotzdem sammelt sich im Holzkörper, der die Hauptmasse des Baumes bildet, in Summa mehr Kali an, als in den übrigen Theilen.[1]) Die Rinde ist stets kalireicher, als das Holz in gleicher Stammhöhe; je schwächer daher die Holzsortimente sind, d. h. je mehr Rinde im Verhältniss zum Holze vorhanden ist, desto kalireicher sind dieselben. Starke Aeste sind kaliärmer, als dünne Zweige; Scheitholz enthält weniger Kali, als Knüppelholz und dieses wieder weniger als Reisholz.[2])

Eine 50jährige Rothbuche (des Spessarts) enthielt nach R. Weber's Berechnung in 1 Festmeter (Cubikmeter) Stammholz:

im Holzkörper . . .	626 g	Summa 671 g Kali.
in der Rinde	45 g	

in 1 Festmeter Ast- und Reisholz in Summa 1539 g Kali.

---

[1]) Bei länger andauerndem Flössen des Holzes wird ein Theil der leicht löslichen Kalisalze durch das Wasser ausgelaugt. Geflösstes Holz ist daher kaliärmer, als ungeflösstes; die Asche geflössten Holzes hat deshalb für Wäscherinnen (zur Bereitung der Lauge), für Potaschenfabriken geringeren Werth, als die Asche ungeflössten Holzes. Die Pariser Wäscherinnen verschmähen die Asche des vielen dort benutzten Flössholzes wegen ihrer Unwirksamkeit in Folge des geringen Kaligehaltes.

[2]) Die Kalimenge, welche in einer 100jährigen Fichte enthalten ist, vertheilt sich auf die einzelnen Theile procentisch in folgender Weise. Vom gesammten Kaligehalt finden sich nach Schröder:

im berindeten Stammholz . . .	46.7 %
im Gipfelholz mit Rinde . . .	5.4 %
im Astholz mit Rinde	9.2 %
in den schwächeren Aesten . . .	12.0 %
in den Nadeln	27.7 %
Summa	100.0 %

In 1 Festmeter Stammholz einer 50jährigen Eiche (desselben Standorts) fanden sich:

im Kernholze	146 g	
im Splintholze	398 g	in Summa 701 g Kali
im Cambium und Bast . .	97 g	
in der Rinde	60 g	
im Ast- und Reisholz		in Summa 2110 g Kali.

In 1 Festmeter Stammholz einer 144jährigen Weisstanne (vom bayrischen Walde) waren enthalten 692 g, im Ast- und Reisholz 1725 g Kali, in 1 Festmeter Stammholz einer 45jährigen Lärche 318 g, einer 120jährigen Fichte (vom bayr. Walde) 274 g, im Ast- und Reisholz 1392 g Kali.

Dem allgemeinen Gesetze entsprechend, dass die jüngeren Theile einer Pflanze stets kalireicher sind, als die älteren Organe, findet sich in jungen Stämmchen (z. B. im Eichenschälwald) mehr Kali, als in alten Bäumen, im Splintholz mehr als im Kernholz, in den schwachen jungen Zweigen mehr als in den alten starken Aesten. Den kalireichsten Theil des Stammes bildet das Cambium mit der Bastschichte.

Für die Blätter und Nadeln der Bäume und Sträucher ist charakteristisch, dass der Kali- und Phosphorsäuregehalt derselben mit fortschreitendem Alter successive abnimmt; im Mai findet sich weit mehr Kali (und Phosphorsäure) vor, als in den abgestorbenen Blättern im Herbst. Ebenso sind an einem Kiefernzweig die jungen (heurigen) Nadeln reicher an diesen Mineralstoffen als die zweijährigen und diese enthalten wieder mehr als die abgestorbenen dreijährigen Nadeln. Der Kalk- und Kieselsäuregehalt der Blätter und Nadeln nimmt dagegen mit dem Alter zu.

Die Bäume gehen mit dem werthvollsten, dem Boden entnommenen mineralischen Nährstoffen (Kali und Phosphorsäure) so haushälterisch um, dass diese noch kurz vor dem Abfall der Blätter bis auf einen kleinen Rest auswandern und in den Zweigen, Aesten, Stamm und Wurzeln als Reservestoffe (mit Stärkemehl und Eiweissstoffen) sich ablagern. Im Frühjahr beim Erwachen der Vegetation verlassen sie diese Organe wieder und begeben sich zu den wachsenden Knospen, um bei der Erzeugung neuer Blätter und Triebe Material zur Bildung der neuen Zellen zu liefern. Es sammelt sich folglich gegen den Herbst zu in den Zweigen und Aesten, dann im Stamm und in der Rinde der Bäume stets eine gewisse Menge von Kalisalzen und Phosphaten (mit Stärkemehl und Eiweisskörpern) an, die im Frühjahr wieder verschwindet. [1])

Aus Vorstehendem geht hervor, dass die Waldbäume durch den Abfall der Blätter und Nadeln einen geringen Verlust an Kali, Phosphorsäure

[1]) Das trockne Holz junger entrindeter Zweige von Rhus elegans enthielt im Winter 0.364 % Kali, im Frühjahr nach der Entfaltung der Knospen nur noch 0.264 % Kali (Desbarres).

(Stärkemehl und Eiweissstoffen) erleiden; weit grösser wird derselbe, wenn im Sommer an einem Baume die Blätter im grünen Zustande entfernt werden, wie es bei der Laubfütterung oder bei der Gewinnung der sog. Aststreu [1]) geschieht.

In den dürren Blättern der Bäume und Sträucher, welche im Hochsommer bei anhaltendem trocknen Wetter leicht entstehen, ist nach den Untersuchungen von G. Kraus in Halle der Stickstoff- und Eiweissgehalt eben so gross als in den normalen grünen Blättern, während der Gehalt an Kali (und Stärkemehl) fast eben so gering ist als in den abgefallenen Herbstblättern, — also ein Beweis, dass die Kalisalze (mit der Stärke) vor dem Vertrocknen der Blätter wie beim herbstlichen Blattabfall auswandern, die Phosphorsäure und Eiweissstoffe aber zurückbleiben.

Erfrorne Blätter (Buchenblätter vom Mai) verhalten sich ähnlich wie sommerdürre Blätter; auch bei diesen wandert das Kali zum grössten Theil in die Zweige und Aeste zurück, während Phosphorsäure und Eiweissstoffe in den Blättern bleiben (Schröder).

Ganz so wie die Blätter und Nadeln verhalten sich auch die Zweige und Aeste der Bäume bei ihrem allmählichen Absterben. Sobald in jungen dicht geschlossenen Holzbeständen in Folge zu starker Beschattung die unteren Aeste nach und nach absterben und dürr werden (die Bäume sich reinigen) kehren Kali und Phosphorsäure (mit den Eiweissstoffen) zum grössten Theile in den Holzstamm zurück, während dafür der Kalk- und Kieselsäuregehalt zunimmt. Das Dürrholz (Leseholz), welches einen Theil der Waldbodendecke bildet, ist deshalb viel ärmer an Kalisalzen und Phosphaten als die lebenden Zweige und sind an diesen Mineralstoffen ebenso erschöpft wie die abgefallenen Blätter und Nadeln.

Die allmähliche Abnahme des Kali- und Phosphorsäuregehaltes und die Vermehrung an Kalk- und Kieselsäure beim Aelterwerden und Absterben der Blätter, Nadeln und Aeste, soll durch einige Analysen näher begründet werden. [2])

100 Theile Reinasche von Buchenblättern enthielten (nach Rissmüller):

	K_2O	CaO	P_2O_5	SiO_2
Im Mai	31.23	14.96	21.27	1.87
„ Juni	21.74	24.25	8.43	10.47
„ Juli	11.85	27.82	5.24	16.26
„ Aug.	9.81	32.08	4.54	19.17
„ Sept.	10.53	30.37	4.24	18.23
„ Octbr.	7.67	31.29	3.22	22.36
„ Novbr.	5.78	32.95	1.08	33.16

[1]) In vielen Gebirgsgegenden bilden die grünen Zweigenden der Nadelhölzer als „Aststreu" oder „Schneidelstreu" ein sehr beliebtes Streumaterial, das sowohl von stehenden als von gefällten Bäumen gewonnen wird. Der Düngerwerth dieser grünen Zweige ist wegen des grösseren Stickstoff-, Kali- und Phosphorsäuregehaltes ein grösserer als der der abgefallenen Nadeln, dafür aber wird den stehenden Bäumen durch die Entfernung der benadelten Zweige ein grosser Theil ihrer werthvollsten Nährstoffe entzogen.

[2]) Zahlreiche Belege finden sich in meiner „Lehre der Waldstreu" a. a. O. S. 17 ff.

In 100 Theilen Fichtennadel-Asche fanden sich (nach R. Weber):

	K_2O	CaO	P_2O_5	SiO_2
Im Juni	44.21	10.39	22.22	4.05
„ Herbst	1.86	31.74	2.65	56.33

Kiefernadeln enthielten in ihrer Asche (nach J. Schröder):

	K_2O	CaO	P_2O_5	SiO_2
einjährige	40.01	12.07	19.06	3.26
zweijährige . . .	22.00	25.95	12.71	5.81
abgestorbene . . .	9.45	28.65	3.94	17.93

100 Theile Asche der Schwarzföhren-Nadeln enthalten nach Grandeau und Fliche:

	K_2O	CaO	P_2O_5	SiO_2
ganz jung	21.84	29.28	18.03	2.69
1 Jahr alt	11.10	56.58	11.47	3.37
2 Jahre alt . . .	6.50	59.85	10.00	3.52
3—4 Jahre alt . .	1.60	66.27	8.57	4.12

Die Asche von Kiefernästen zeigte nach Schröder folgende Zusammensetzung:

	K_2O	CaO	P_2O_5	SiO_2
vegetirende Aeste .	22.70	20.11	10.24	10.27
abgestorbene Aeste	3.12	30.97	2.51	30.69

Aus diesen Beispielen kann man den grossen Unterschied der mineralischen Zusammensetzung zwischen jungen und abgestorbenen Blättern und Aesten erkennen.

Aehnliche Vorgänge wie in den Blättern und Aesten der Bäume finden in anderen Pflanzen, wie in den Getreidearten, in Wiesengräsern etc. von der Blüthe an statt. In dieser Periode wandert ein beträchtlicher Theil von Kali und Phosphorsäure (mit Stärkemehl und Eiweissstoffen) in die Samen, um als Reservestoffe abgelagert zu werden. Reifes Stroh, reife Stengel, reife Blätter sind daher an diesen Stoffen bis auf einen kleinen Rest erschöpft und viel ärmer als in unreifem grünem Zustande, dafür sind sie reicher an Kalk oder Kieselsäure.

So z. B. enthält die Asche der Winterweizenpflanze in 100 Thln.:

	K_2O	P_2O_5	SiO_2
Im Schossen . . .	22.83	10.08	35.29
Vor der Blüthe . .	15.15	9.05	45.04
Anfang der Blüthe .	13.53	6.07	55.89
Ende der Blüthe . .	12.97	5.56	58.32

Kaligehalt der Streumaterialien.[1]) Stickstoffverbindungen (Ammoniak- oder salpetersaure Salze), Phosphate und Kalisalze sind Pflanzennährstoffe, welche in sehr vielen Böden in ungenügender Menge vorhanden sind; in manchen

[1]) Die Zusammensetzung der Waldstreusorten ist ausführlich behandelt in meinem öfters erwähnten Buche „Die Lehre der Waldstreu".

Fällen kommt dazu noch ein Mangel an Kalksalzen. Der Werth der Düngemittel und insbesondere auch der der Waldbodendecke hängt deshalb vorzugsweise von ihrem Stickstoff-, Kali- und Phosphorsäuregehalt ab, auf kalkarmen Böden ist auch der Kalkgehalt derselben von grosser Bedeutung.

Das Wissenswertheste über den Stickstoffgehalt der Streumaterialien haben wir schon S. 59 besprochen.

In nachfolgender Uebersicht sind die als Einstreu verwendbaren Materialien nach dem mittleren Kaligehalt ihrer Trockensubstanz in abnehmender Reihenfolge geordnet:

	Procente an Kali		Procente an Kali
Farnkräuter	2.47	Buchenlaubstreu	0.29
Seegras	2.08	Eichenlaubstreu	0.28
Binsen und Simsen	1.95	Haidekraut	0.26
Getreidestroh	1.18	Lärchennadeln	0.18
Tannen- und Schneidelstreu	0.86	Fichtennadelstreu	0.16
Schilf	0.73	Fiefernnadelstreu	0.15
Besenpfriemen	0.64	Abgestorb. Kiefernastholz (Leseholz)	0.04
Waldmoos	0.45		
Weisstannennadelstreu	0.30		

Farnkräuter, Seegras, Binsen und Getreidestroh haben somit als Kalilieferanten grösseren Werth als die Waldstreu. In 1 Ctr. Stroh ist $2^1/_2$ mal so viel Kali enthalten als in 1 Ctr. Moos und 4—8 mal mehr als in der gleichen Quantität Laub- und Nadelabfälle.

Der gesammte Kaligehalt eines einjährigen Streuanfalles beträgt nach S. 750 pro Hektar

im Buchenhochwalde durchschnittlich 10 kg,
in Weisstannenbeständen 8 kg,
in Fichten- und Kiefernbeständen 5 kg.

Die Waldbodendecke ist somit sehr kaliarm. Dennoch muss fortdauernde starke Streunutzung auf jenen Bodenarten, die von Natur aus sehr wenig Kalisalze enthalten, also auf allen lehmfreien oder lehmarmen Böden, nach einiger Zeit unvermeidlich eine Erschöpfung an Kali und eine Abnahme der Ertragsfähigkeit mit sich bringen. Mit jeder zweispännigen Fuhre trockener Waldstreu (= 15 Ctr. oder 750 kg) entziehen wir dem Boden durchschnittlich

im Moos	3.40 kg	Kali
in Tannennadeln	2.25 „	„
in Buchenlaub	2.20 „	„
in Fichtennadeln	1.20 „	„
in Kiefernadeln	1.10 „	„

Bleibt dem Walde die Bodendecke erhalten, so sammelt sich in den oberen Schichten des Bodens ein gewisser Kalivorrath an, der immer wieder zur Blattproduktion ausreichend ist und auch der kommenden Generation Nahrung gewährt. Unter solchen Verhältnissen verliert der Waldboden nur das wenige Kali, welches zur jährlichen Holzbildung nothwendig ist (S. 750). Ein Buchenhochwald braucht pro Jahr und Hektar zur Holzproduktion nur etwa 6.0, ein Weisstannenwald 9.0, ein Fichtenwald 4.0 und ein Kiefernbestand 2.3 kg Kali. Für die Landwirthschaft hat der Kaligehalt der Waldstreu einen äusserst geringen Werth, denn er ist verschwindend klein gegenüber dem Kalibedarf der Ackergewächse.

Kaligehalt der wildwachsenden Pflanzen (Unkräuter). Die Pflanzenproducenten haben sich nicht nur mit der mineralischen Zusammensetzung der Kulturgewächse, sondern auch mit dem Mineralstoffgehalt der wichtigsten und verbreitetsten Unkräuter bekannt zu machen, weil man daraus auf die Ansprüche derselben an die mineralischen Nährstoffe des Bodens schliessen und bemessen kann, welchen Antheil diese Pflanzen an der Erschöpfung des Bodens nehmen. Von grosser praktischer Bedeutung sind diese Kenntnisse auch deshalb, weil aus der Zusammensetzung der Aschen wildwachsender Pflanzen wichtige Schlüsse auf die chemische Zusammensetzung des Bodens gemacht werden können, denn es ist selbstverständlich, dass z. B. kalireiche Unkräuter nur auf kalireichem, kalkreiche nur auf kalkreichem, kieselsäurereiche nur auf kieselsäurereichem Boden sich üppig entwickeln können.

Es gibt viele wildwachsende Pflanzen, welche ebenso reich an Kali sind und dem Boden eben so viel entziehen, als manche Kulturgewächse. Von den bekannteren Unkräutern gehören zu den Kalipflanzen: Brennnessel, Farnkraut, Sauerklee, Hahnenfuss (Ranunculus lanuginosus), Goldnessel (Galeobdolon luteum), Disteln, Wermuth, Königskerze, Weidenröschen, Erdrauch (Fum. offic.), Rainfarn (Tanacetum vulgare), Wucherblume (Chrysanthemum segetum), Schattenblume (Majanthemum bifolium), die Chenopodien, Wolfsmilch, Günsel (Ajuga reptans), Brombeerstrauch (Rubus fruticosus) und Himbeerstrauch, während die Heidelbeere in Bezug auf Kali schon viel genügsamer ist. Zu den kalireichen Forstunkräutern können auch gerechnet werden: das Waldgras, Seegras, die Sauer- oder Riedgräser.[1])

[1]) Aeusserst geringe Ansprüche an mineralische Nährstoffe macht unter den wildwachsenden Pflanzen das sog. Hungermoos oder die Rennthierflechte (Cladonia rangiferina). Wo diese Flechte in grösserer Menge vorkommt, zeigt sie immer sehr schlechten, dürren Sandboden an, der in den meisten Fällen nicht einmal mehr zur Kiefernkultur verwendbar ist.

Wo die genannten kalireichen Unkräuter in grosser Ueppigkeit vorkommen, deuten sie immer auf kalireichen Boden; jedenfalls ist dann von diesem werthvollen mineralischen Nährmittel so viel vorhanden, als zur normalen Entwickelung der Waldbäume und zum höchstmöglichen Holzzuwachs erforderlich ist. Da alle kalireichen Böden eine gewisse Menge von Lehm oder Thon enthalten, so kann man aus dem Vorkommen erwähnter Unkräuter auch auf einen grösseren Feuchtigkeitsgehalt des Bodens schliessen, und mit Recht beurtheilt daher der praktische Forstmann die Güte eines Bodens u. A. auch nach der Art und Menge der sich vorfindenden Unkräuter.

Bedeutung der Kalisalze in den Pflanzenaschen für die Technik.

Wie die Meeresalgen (Seetangen oder Fucusarten) das Vermögen besitzen, die in äusserst geringer Menge im Meerwasser enthaltenen Jodverbindungen aufzusuchen und in ihren Körper in solcher Menge aufzuspeichern, dass die Asche derselben zur Gewinnung von Jod benutzt werden kann, ebenso können die Landpflanzen als Sammler für Kalisalze betrachtet werden. Sie suchen mit ihren Wurzeln die im Boden oft in sehr spärlicher Menge vorhandenen Kaliverbindungen auf, sammeln sie in ihrem Körper in grossen Mengen an und überliefern uns das Kali in den Aschen grösstentheils als kohlensaures Kali (Potasche). Diese Eigenschaft der Pflanzen benutzt man in der Technik zur Gewinnung der Kalisalze, insbesondere der Potasche, welche in der chemischen Industrie in erstaunlicher Menge zur Bereitung von Glas (Kaliglas), Seife (Schmierseife), Salpeter, Blutlaugensalz und anderen Kalipräparaten verwendet wird.

Um die Potasche aus den Aschen der Landpflanzen zu gewinnen, hat man die leicht löslichen Kalisalze nur mit Wasser auszulaugen, die Lauge zur Trockne abzudampfen und den Rückstand zu glühen (calciniren).

Der Werth einer Asche als Rohmaterial für die Potaschenfabrikation wird durch ihren Gehalt an kohlensaurem Kali bestimmt.

In früherer Zeit hat man behufs Darstellung der Potasche den Anbau gewisser Kalipflanzen, des Wermuths, der Rainfarn, der Brennnessel etc. empfohlen. Zieht man aber in Betracht, dass alles Kali in den Pflanzen aus dem Boden stammt, so ist klar, dass der Boden, auf dem man Jahr aus Jahr ein diese kalibedürftigen Pflanzen baut, sehr bald des Kali's beraubt und völlig unfruchtbar sein wird, denn die Quantität Kali, welche die genannten Pflanzen dem Boden entziehen, ist weit grösser als die Kalimenge, welche durch fortschreitende Verwitterung der im Boden enthaltenen kalihaltigen Mineralien frei wird. Die Methode der Kaligewinnung durch künstlichen Anbau von Pflanzen ist demnach auf die Dauer nicht durchführbar. Es können dazu nur solche Pflanzen benutzt werden, welche dem Boden bei geregelter Wirthschaft nicht mehr Kali entziehen, als durch den Verwitterungsprocess aus den Gesteinstrümmern im Boden frei wird. Dies ist nur bei den Waldbäumen der Fall. Deshalb hat man in früheren

Zeiten in wenig bevölkerten und holzreichen Gegenden Russlands, Nordamerika's und anderen Ländern, in welchen das Holz in niedrigem Preise stand, häufig Bäume und Sträucher verbrannt und benutzte diese „Waldasche" als Rohmaterial in den Potaschensiedereien. Gegenwärtig verwendet man dazu nur noch die als Nebenprodukt in den Feuerungsanlagen gewonnene Ofen- und Heerdasche (Brennasche).

Nach Hoess geben 1000 Theile:

	Asche	Potasche
Fichtenholz . .	3.4	0.45
Buchenholz . .	5.8	1.27
Eschenholz . . .	12.2	0.74
Eichenholz . . .	13.5	1.50
Ulmenholz . . .	25.5	3.90
Weidenholz . .	28 0	2.85
Weinreben . . .	34.0	5.50
Farnkraut . . .	36.4	4.25
Wermuth . . .	97.4	73.00
Erdrauch . . .	219.0	79.90

Laubholzasche (Buchenholzasche) ist wegen ihres grösseren Kaligehaltes werthvoller, als Nadelholzasche. Die Brennasche ist aber zur Potaschenfabrikation nicht ausreichend, deshalb verwendet man dazu auch die Aschen anderer Pflanzen.

An den Meeresküsten von England, Schottland, Frankreich wird Potasche in geringer Menge aus der Asche der Seetangen, die unter dem Namen Varek und Kelp bekannt ist, dargestellt. Die Asche dieser Meeresalgen enthält, wie oben erwähnt, Jodmetalle (Jodnatrium), ist aber auch reich an Natronsalzen (Soda) und an Kalisalzen, welche durch Auslaugen mit Wasser und abwechselndes Abdampfen von einander getrennt und gewonnen werden.

Im südlichen Frankreich wird Potasche durch Verbrennen von Weinhefe und Trestern dargestellt, die sehr kalireich sind.

Die vielen Kalisalze, welche der Weinstock dem Boden entzieht, bleiben zum Theil in den Reben und Blättern zurück, gehen aber auch in beträchtlicher Menge in den Traubensaft über. Bei der Gährung des Mostes scheidet sich ein grosser Theil derselben als Weinstein aus (S. 330), ein anderer Theil dient der Hefe zur Ernährung und der Rest bleibt im fertigen Wein zurück.

Einen sehr bedeutenden Industriezweig bildet (seit 1860) die Gewinnung der Potasche aus den kalireichen Zuckerrüben, resp. aus der Rübenmelasse.

Alle Kalisalze, welche die Rübe während ihrer Vegetation aus dem Boden aufnimmt, finden sich neben Zucker im Safte derselben gelöst. Nach der Abscheidung des grössten Theiles des Zuckers bleiben die Kalisalze in der Mutterlauge, in der sog. Melasse, zurück. Aus den Zuckerfabriken gelangt die Rübenmelasse in die Melassebrennereien (Spiritusfabriken), um dort den in der Melasse noch enthaltenen Zucker durch Gährung mit Hefe in Alkohol zu verwandeln. Die Flüssigkeit, welche nach dem Abdestilliren des Alkohols in der Destillirblase zurückbleibt, enthält noch die sämmtlichen Kalisalze, welche im Rübensaft enthalten waren. Sie wird zur Trockne abgedampft, durch Verkohlen in Schlempekohle verwandelt und diese durch Glühen (Calciniren) weissgebrannt. Aus der zurückbleibenden Salzmasse werden durch Auslaugen und Abdampfen (Raffiniren)

die löslichen Salze von einander getrennt und Potasche und andere Kalisalze erhalten.

Welche enorme Quantitäten von Kalisalzen durch diesen Industriezweig dem Boden entzogen werden, geht daraus hervor, dass in Europa jährlich etwa 240 000 Ctr. (in Deutschland allein ca. 86 000 Ctr.) Potasche aus Schlempekohle bereitet wird. 1 ha Rübenland producirt etwa 800 Ctr. Zuckerrüben, welche liefern

48—60 Ctr. Zucker,
24 Ctr. Melasse,
2.6 Ctr. Potasche.

Selbstverständlich muss die Menge von Kalisalzen, welche auf diese Weise den Rübenfeldern entzogen wird, in Form von Dünger wieder ersetzt werden, wenn der Rübenboden nicht an Kalisalzen erschöpft und die Erträge quantitativ und qualitativ nicht abnehmen sollen.

Nicht unerwähnt dürfen wir lassen, dass auch die Kalisalze, welche die Schafe mit den Kräutern und Gräsern auf der Weide fressen, zur Potaschengewinnung verwendet werden können. Nachdem diese Salze durch den Organismus der Schafe gewandert sind, wird ein grosser Theil derselben (mit Fettsäure verbunden) zugleich mit dem Schweiss durch die Haut ausgeschieden und in der Wolle abgelagert. Beim Waschen der Wolle geht der Schweiss mit den Kalisalzen in Lösung über.[1]) Durch Abdampfen der Waschwässer zur Trockne, Erhitzen des Rückstandes bis zur Verkohlung und Extrahiren desselben mittelst Wasser lassen sich die Kalisalze (Potasche) abscheiden.

Von dieser Methode der Potaschengewinnung macht man nur in den Centren der Wollindustrie Frankreichs und Englands Gebrauch. Der kleine Landwirth verwendet die kalireichen Wollwaschwässer am besten zum Düngen kaliarmer Felder.

Gegenwärtig wird der grösste Theil der technisch nutzbaren Kalisalze, auch viel Potasche, auf chemischem Wege durch Umsetzung der kalireichen Salzmineralien (Sylvin = KCl, Carnallit = $KCl + MgCl_2 + 6H_2O$, Kainit = $K_2SO_4 + MgSO_4 + MgCl_2 + 3H_2O$, Schoenit = $K_2SO_4 + MgSO_4 + 3H_2O$) dargestellt, welche in den Salzlagern zu Stassfurt (bei Magdeburg) in den über dem Steinsalze liegenden Schichten, im sog. Abraumsalz in enormen Mengen vorkommen und früher im Meereswasser gelöst waren.[2])

Die Auffindung dieser kalireichen Mineralien in den Jahren 1851—1856 war für die chemische Industrie Europas und speciell Deutschlands ein Ereigniss von unermesslicher Tragweite. Auch für die Landwirthschaft haben die Stassfurter Abraumsalze grosse Bedeutung, weil sie eine unerschöpfliche Quelle kalireicher Düngemittel bilden.

Die Anfänge der Stassfurter Kalisalzindustrie stammen aus dem Jahre 1861, in welchem fast gleichzeitig die ersten beiden Fabriken von Adolph Frank und H. Grüneberg gegründet wurden. Gegenwärtig existiren in Stassfurt und Leopoldshall gegen 12 Fabriken, die sich mit der Verarbeitung der Abraumsalze auf Chlorkalium, schwefelsaures Kali, Potasche, Magnesiapräparate, kalireiche Düngesalze etc. befassen.

---

[1]) Die Rohwolle enthält im Mittel fast 7%, die gewaschene nur 0.2% Kali.

[2]) Sylvin findet sich in grossen Mengen auch zu Kalusz in Galizien (in der Nähe der Lemberg-Czernowitzer Bahn).

Bedeutung kalihaltiger Düngemittel.

Welche erhebliche Mengen von Kalisalzen durch den Anbau der Culturgewächse, insbesondere aber durch Zuckerrüben, Kartoffeln, Klee und andere kalireichen Gewächse dem Ackerboden entzogen und durch Verkauf derselben ausgeführt werden, haben wir oben nachgewiesen. Selbstverständlich ist ein Ersatz des durch Pflanzenkultur erlittenen Verlustes an Kali, Phosphorsäure und anderen Nährstoffen absolut nothwendig; denn geschieht dieser Ersatz nicht oder in unvollkommener Weise, so tritt bald eine Erschöpfung des Bodens an diesem wichtigen Nährmittel und damit eine Abnahme des Ertrages ein. Der Kalivorrath im Boden wird um so eher aufgezehrt sein, je grösser die Mengen von Kali sind, die von den Feldfrüchten aufgenommen werden, oder je weniger Kalisalze der Boden an und für sich enthält.

Um Ersatz für den Kaliverlust durch Kultur zu geben, müssen dem Boden von Zeit zu Zeit entsprechende Mengen kalireicher Düngemittel zugeführt werden. Einen günstigen Erfolg kann aber Kalidünger nur dann haben, wenn im Boden die übrigen unentbehrlichen Nährmittel, insbesondere Phosphate und Stickstoffnahrung (Ammoniak- oder salpetersaure Salze) in genügender Menge vorhanden sind. Da dies aber in der Regel nicht der Fall ist und der Boden häufig an dem einen oder anderen dieser Nahrungsstoffe oder auch an beiden zugleich Mangel hat, so hat man schon oft beobachtet, dass Kalisalze nur dann wirksam sind, wenn gleichzeitig Phosphate (Knochenmehl etc.) oder stickstoffreiche Düngemittel (Guano, Chilisalpeter) oder beide miteinander gegeben werden.[1])

Bei richtiger Anwendung haben Kalidünger sowohl auf kaliarmen Böden als auch auf solchen, die durch die Kultur an Kali mehr oder weniger erschöpft sind, unbestreitbaren Erfolg. Man verwendet sie auf Moorboden, auf leichtem Sandboden, auf saurem Boden, auf erschöpftem lehmigem Boden nicht nur beim Anbau von Rüben, Kartoffeln, Tabak, sondern auch für Wiesen, Kleefelder, Erbsen, Lupinen, Mais, Weinstock, Gerste, Hafer etc.

Wirthschaften, die im Besitz von Wiesen sind und vorherrschend nur Körner verkaufen, leisten Kaliersatz durch nachhaltiges Düngen mit Stallmist und Jauche, indem in 1000 Theilen mässig verrottetem Stallmist

---

[1]) In der Gegend von Eisenach ist es üblich, zerkleinerten kalihaltigen Feldspath (Orthoklas) in die Jauche zu werfen, der in kurzer Zeit völlig davon zersetzt wird und so einen vorzüglichen Dünger gibt.

im Mittel 63 Theile, in 1000 Theilen Mistjauche 5 Theile Kali enthalten sind. Da aber in der Regel der Stallmistvorrath nicht ausreichend ist, um vollen Ersatz für den Verlust an Kali durch die Ernten zu geben, so ist man namentlich bei Ausfuhr von Rüben, Kartoffeln gezwungen, von Hülfsdüngemitteln Gebrauch zu machen. Als Kalilieferanten haben von den Specialdüngern die Stassfurter Kalisalze und die Asche von Laub- und Nadelhölzern den grössten Werth. Der Verbrauch der Holzasche als Zuführungsmittel des Kali für die Felder ist gegenwärtig viel geringer als der der Stassfurter Kalisalze. Man verwendet Holzasche am besten für Wiesen und Weiden und streut sie unter Beimengung von Phosphaten (Knochenmehl, Phosphoritmehl etc.) aus. Auf sumpfigen Wiesen und auf thonreichem Ackerboden wirkt in der Holzasche auch der kohlensaure Kalk als Verbesserungsmittel.

b. Natron, Na_2O.

Das dem Kali in chemischer Beziehung so nahe stehende Natron findet sich in allen Pflanzenaschen als Begleiter desselben, aber in der Asche der Landpflanzen durchgehends in viel geringerer Menge als Kali.

Nur einzelne Kulturgewächse, wie die verschiedenen Rübenarten, dann die Kartoffeln und einige Gemüsearten (Spinat, Weisskraut, Kopfsalat, Spargel) enthalten in ihrer Asche beträchtliche Mengen von Natronsalzen.

In der Zuckerrübenasche beträgt der Natrongehalt im Mittel 9 %, ist aber auch schon bis auf 24 % gestiegen;[1]) in der Asche des Spinats finden sich sogar durchschnittlich 35 % Natron. Die Asche von Wiesenpflanzen, Klee und anderen Futterkräutern ist verhältnissmässig reich an Kochsalz (Chlornatrium).[2])

Die Pflanzen, welche im Meere oder in der Nähe des Meeres wachsen, unterscheiden sich von den Binnenpflanzen wesentlich dadurch, dass sie meistens viel mehr Natron als Kali aufnehmen. In ihrer Asche überliefern sie uns das Natrium theils als Kochsalz (Chlornatrium), theils als kohlensaures Natron (Soda).

An den Küsten Frankreichs, Spaniens, Grossbritanniens wird Soda aus der Asche der im Meere wachsenden Tangen oder Fucusarten und aus der Asche verschiedener Strandpflanzen (der Gattungen Salsola, Atriplex, Salicornea etc.), welche zu diesem Zwecke in manchen Gegenden kultivirt werden, dargestellt. Die auf diesem Wege gewonnene Sodamenge ist aber verschwindend klein im Vergleiche

---

[1]) Wegen des beträchtlichen Natrongehaltes der Zuckerrübe wird aus der Schlempekohle der Rübenmelassebrennereien nicht nur Potasche, sondern auch Soda (Natriumcarbonat) dargestellt.

[2]) Das Gras von einer Wiese, welche mit Kochsalz gedüngt wurde, wird vom Vieh lieber gefressen, als gewöhnliches Wiesengras.

mit dem riesigen Verbrauch der Soda in der Industrie. Die meiste Soda wird bekanntlich in Fabriken aus Kochsalz dargestellt.

Obgleich Natron ein Körper ist, der mit Kali sehr nahe verwandt ist, ist es doch nicht im Stande, das Kali im Pflanzenkörper zu ersetzen und seine physiologischen Funktionen zu übernehmen. Nur für die Meeresgewächse und für manche Meeresstrandpflanzen scheint Natron unentbehrlich zu sein, während für Kulturgewächse (z. B. Mais, Buchweizen) durch Versuche in wässerigen Lösungen nachgewiesen ist, dass sie sich auch bei völligem Ausschluss von Natronsalzen vollkommen normal und in üppiger Weise entwickeln. Die meisten Agrikulturchemiker betrachten deshalb das Natron nur als einen zufälligen Bestandtheil, der für die Ernährung der Kulturgewächse entbehrlich ist.

Immerhin ist es möglich, dass das Natron für manche Pflanzen, namentlich für solche mit hohem Natrongehalt nützlich ist oder auch einen gewissen Antheil am pflanzlichen Ernährungsprocess nimmt. Nach Versuchen von Salm-Horstmar soll es sich z. B. an der Bildung von Gerstenkörnern betheiligen.

Obgleich Natrium und Chlor nicht zu den unentbehrlichen Nährstoffen der Pflanzen gehören, hat man doch schon oft die Erfahrung gemacht, dass durch Düngung mit Kochsalz (sog. Düngsalz) allein oder durch Beigabe zu anderen Düngemitteln die Erträge an Korn und Stroh, an Kartoffeln, Rüben und Futtergewächsen sich merklich gesteigert haben. Diese günstige Wirkung, welche eine Kochsalzdüngung unter gewissen Umständen äussert, lässt sich indirekt dadurch erklären, dass Kochsalz und andere Salze (Chilisalpeter, Ammoniaksalze) das Vermögen besitzen, auch in ihren verdünntesten Lösungen Phosphate (phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Bittererde) und andere Nährsalze aufzulösen. Dadurch werden die Nährstoffe im Boden besser verbreitet und den Wurzeln in grösserer Menge zur Aufnahme dargeboten. Auch zur Verbreitung von Kalisalzen, namentlich zur Bereicherung der tieferen Schichten des Bodens mit Kali trägt eine Düngung mit Kochsalz bei, indem es nach Frank der Absorption des Kali durch den Boden entgegenwirkt und bereits absorbirtes Kali in Lösung überführt.[1])

Unter allen Umständen ist der Natronbedarf der Kulturpflanzen und namentlich der Forstgewächse so gering, dass jeder Boden die genügenden Mengen zu liefern im Stande ist.

---

[1]) Die berühmten Afrika-Reisenden Dav. und Charl. Livingstone haben in Südafrika häufig die Beobachtung gemacht, dass die Baumwollenstaude auf salzhaltigem Boden vorzugsweise gut gedeihe und Baumwolle von einer vorzüglichen Qualität liefere. Im Anschluss daran hat W. Fleischmann einen Düngungsversuch mit Kochsalz auf einem Flachsfelde gemacht, der eine wesentliche Ertragssteigerung zur Folge hatte. (Oekonomische Fortschritte, I. Jahrg., S. 305.)

c. Kalkerde oder Kalk, CaO.

Vorkommen von Kalk in den Pflanzen und Betheiligung desselben beim Wachsthum.

Kalk ist ein absolut unentbehrlicher Bestandtheil aller höheren grünen Pflanzen; er ist in allen Theilen des Pflanzenkörpers enthalten und häuft sich in einzelnen Organen in sehr erheblicher Menge an.

Alle grünen Gewächse bedürfen zu ihrer Entwickelung eine bestimmte Menge von Kalksalzen, die sie bis zur Zeit der Blüthe aus dem Boden aufnehmen. Schon die junge Keimpflanze muss aus dem Boden Kalk aufnehmen können, da die Samen von diesem Mineralstoff grossentheils sehr wenig enthalten.

Die Funktionen, welche dem Kalk zukommen, sind noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Er spielt beim Stoffwechsel eine wichtige Rolle und scheint vorzugsweise bei der Umbildung und Verarbeitung der Kohlenhydrate in Cellulose, also bei der Bildung des Zellstoffes (der Zellhaut) betheiligt zu sein. J. Böhm hat nachgewiesen,[1]) dass bei Mangel an Kalksalzen eine Umwandlung von Stärke in Zellstoff nicht stattfinden kann. Dass Kalk mit der Erzeugung von Zellstoff in innigem Zusammenhang steht, dürfte schon daraus hervorgehen, dass in allen blattreichen und holzigen Gewächsen sich stets grössere Mengen von Kalk ansammeln und dass jede Zellhaut, so jung oder alt sie sein mag, beim Verbrennen eine Asche hinterlässt, welche vorzugsweise aus kohlensaurem Kalk besteht. Kalk- und Kalisalze sind diejenigen mineralischen Nährstoffe, welche bei der Erzeugung der Trockensubstanz am meisten betheiligt sind.[2])

Eine zweite Funktion des Kalks besteht darin, dass er bei der Verholzung der Zellen zwischen die Moleküle der Zellwände in grosser Menge als kohlensaurer Kalk in fester Form abgelagert wird, um den alternden Geweben einen gewissen Grad von Festigkeit zu geben. Die bedeutende Zunahme von Kalk in den Blättern in dem Grade als sie älter werden und die bedeutenden Kalkablagerungen in allen älteren, stark verholzten Geweben, insbesondere in den Herbstblättern, in der Rinde, im Stamme und in den Aesten der Holzgewächse zeigt, dass der Kalk im Pflanzenorganismus als Inkrustationsmittel der Gewebe gleich der Kieselsäure eine wichtige Rolle spielt.

Allem Anschein nach kann aber kohlensaurer Kalk als Einlagerungssubstanz oder als Befestigungsmittel des Gerüstes der Pflanzen grossentheils durch Kieselsäure vertreten werden. So ist von mir durch

[1]) Vergl. J. Böhm, Ueber den vegetabilischen Nährwerth der Kalksalze, 71. Bd. d. Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wiss., I. Abthlg., 1. Jahrg., 1875.

[2]) Selbst die Flechten, welche die Oberfläche der nackten Felsen überziehen, bedürfen zu ihrem Gedeihen Kalk- und Kalisalze, welche sie aus dem Gestein beziehen. Quarz, der ihnen diese Stoffe nicht liefern kann, zeigt keine Flechten.

Vergleichung des Kalkgehaltes der zahlreich untersuchten Streuproben bayerischer Staatswaldungen nachgewiesen worden,[1]) dass der Kalkgehalt abgefallener Blätter und Nadeln auf kalkreichen Böden stets viel grösser ist, als auf den kalkarmen Böden der krystallinischen Gesteine (Granit, Gneiss etc.) oder auf sandreichen Böden. Für alle kalkarmen Streusorten ist charakteristisch, dass sie sehr kieselsäurereich sind, während der Kieselsäuregehalt in den kalkreichen Streumaterialien sehr zurücktritt. Daraus geht ohne Zweifel hervor, dass Kalk und Kieselsäure als Ablagerungssubstanz in den Zellwänden sich bis zu einem gewissen Grade gegenseitig vertreten können. Auch Zöller fand in Stengeln und Blättern von Bohnenpflanzen, welche auf kieselsäurereichen Silikatböden gewachsen sind, sehr viel Kieselsäure, während die Asche genannter Organe von auf Kalkboden gewachsenen Bohnenpflanzen nur wenig Kieselsäure enthielt.

Gleich dem Kali ist auch die Kalkerde im Pflanzenkörper zum grössten Theile an organische Säuren, hauptsächlich an Oxalsäure, oft auch an Weinsäure gebunden, ein Theil desselben findet sich aber auch als kohlensaures, phosphorsaures oder schwefelsaures Salz. Verhältnissmässig wenig Kalksalze kommen in den Pflanzensäften gelöst vor, sehr häufig sind sie in Krystallen ausgeschieden, wie z. B. oxalsaurer Kalk, der sich in der Rinde und in den Blättern der Bäume, aber auch in vielen anderen Pflanzen findet (vergl. S. 323); in den Zellwänden ist oft kohlensaurer Kalk eingelagert. Beim Einäschern gehen alle Kalksalze, welche eine Pflanzensäure enthalten, in kohlensauren Kalk über, der den Hauptbestandtheil vieler Pflanzenaschen, zumal der Rinden- und Holzaschen bildet.

Für die Wasserpflanzen ist charakteristisch, dass in ihren Zellwänden oft so viel kohlensaurer Kalk abgelagert ist, dass sie ganz hart und spröde erscheinen. Sehr bedeutende Ablagerungen oder Inkrustationen von kohlensaurem Kalk kommen namentlich bei den aus schlauchförmigen Zellen bestehenden Charaarten (Röhren-Algen) vor, die sich häufig in stehenden kalkreichen Gewässern finden. Viele Arten derselben sind so dick mit kohlensaurem Kalk inkrustirt, dass ihre Trockensubstanz oft zur Hälfte und darüber aus kohlensaurem Kalk besteht und beim Begiessen mit Salzsäure aufbraust.

Kalkgehalt der landwirthschaftlichen Kulturgewächse. Alle Kulturgewächse haben Kalk zur Ernährung und zum Wachsthum nothwendig, beanspruchen aber sehr ungleiche Mengen. Am meisten Kalk

[1]) Lehre der Waldstreu, S. 135.

bedürfen die Blätter, die Rinde und das Holz, während Knollen (Kartoffeln), Wurzeln (Rüben), Samen, besonders die Körner der Getreidearten, dann Blüthen, Knospen, junge Blätter, überhaupt junge lebensthätige Gewebe sehr arm an Kalk sind.

Die blattreichen und krautartigen Kulturpflanzen entziehen dem Boden so viel Kalk, dass dieser in der Asche alle übrigen Mineralstoffe der Quantität nach übertrifft. Solche Pflanzen wurden von Liebig auch als Kalkpflanzen bezeichnet.

Es gehören dazu die blattreichen Kleearten: Rothklee, Luzerne, Esparsette, Inkarnatklee, dann die blattreichen Erbsen-, Bohnen- und Wickenpflanzen, der Tabak und die balttreichen Gemüsearten (Weisskraut, Kopfsalat etc.). Alle diese Pflanzen können nur dann reichliche Erträge liefern, wenn der Boden den nöthigen Kalk zu liefern im Stande ist; sie können nicht auf einem Boden gedeihen, worin der Kalk fehlt oder in zu geringer Menge vorkommt. Ziemlich viel Kalk beansprucht auch das Wiesengras, am wenigsten verlangen die blattarmen Halmfrüchte, die Kartoffelknollen und Rüben, während ihre Blätter, ebenso wie die Blätter des Hopfens und der Weinrebe, viel Kalk zu ihrer Ausbildung nothwendig haben.[1])

Alle diese Untersuchungs-Ergebnisse weisen darauf hin, dass Kalksalze bei der Ausbildung der Blätter eine wichtige Rolle spielen. Da, wie früher nachgewiesen wurde, bei der Bildung derselben auch Kalisalze und stickstoffreiche Nährmittel (ferner Phosphate) betheiligt sind, so erklärt sich, warum kalireicher (thonhaltiger) Boden mit einem bestimmten Kalk- und Humusgehalt (oder mit ammoniak- und salpetersäureliefernden Materialien) bei genügender Bodenfrische und hinreichendem Lichtzutritt die Blattentwickelung der Gewächse und den Ertrag an Futterpflanzen so sehr begünstigt. Auch auf den Blattreichthum der Bäume und auf den Holzzuwachs muss ein solcher Boden von grossem Einfluss sein.

Durch eine mittlere Ernte werden dem Boden pro Hektar durchschnittlich folgende Kalkmengen entzogen:

Durch	Weizen:	Körner	1.04	Sa. 11.61 kg
„	„	Stroh	10.57	
„	Zuckerrüben:	Wurzeln	11.74	Sa. 30.24 kg
„	„	Blätter	18.50	

[1]) Die Pilze, die keine Blattorgane besitzen und keine organische Substanz zu produciren vermögen, enthalten keinen oder nur sehr wenig Kalk und können zur Ernährung salze entbehren.

Durch Kartoffeln:	Knollen	4.19	Sa. 37.06 kg
„ „	Kraut	32.87	
„ Erbsen:	Körner	2.37	Sa. 47.84 kg
„ „	Stroh	44.47	
„ Wiesenheu			49.42 kg
„ Rothkleeheu			111.80 kg
„ Tabak			153.70 kg

Ein Blick auf diese Zahlen lehrt, wie gross der Verbrauch und die Ausfuhr an Kalk durch Tabak und Klee, dann durch Hülsenfrüchte (Erbsen etc.) und Wiesenheu ist.

Kalkgehalt der Waldbäume und Forstprodukte. Die Waldbäume gehören zu jenen Gewächsen, in deren Asche die Kalksalze (Calciumcarbonat) alle übrigen Mineralstoffe übertreffen.

Der meiste Kalk wird in den Herbstblättern und in der Rinde des Stammes und der Aeste abgelagert, viel geringer ist der absolute Kalkgehalt des Holzes. Die schwachen Holzsortimente, welche im Vergleich zum Holzkörper mehr Rinde enthalten als die starken Sortimente, sind deshalb nicht nur kali-, sondern auch kalkreicher als diese. Am geringsten ist der absolute Kalkgehalt im Scheitholz, grösser ist er im Knüppelholz und noch grösser im Reisholz (Ast- und Wellenholz).

In den Blättern der Bäume und Sträucher findet wie in den Rüben-, Kartoffel-, Tabak-, Bohnenblättern u. s. w. mit dem Aelterwerden eine beträchtliche Zunahme an Kalk statt (S. 732). Im jugendlichen Alter sind die Blätter sehr arm an Kalk.

Eine 50jährige Rothbuche des Spessarts enthielt nach R. Weber in 1 Festmeter (Cubikmeter)

Stammholz:	im Holzkörper .	497
	in der Rinde . .	678
		in Sa. 1175 g Kalkerde,
Ast- und Reisholz . .		in Sa. 2414 g „

Eine 50jährige Eiche desselben Standorts enthielt in 1 Festmeter

Stammholz:	im Kernholze . . .	206
	„ Splintholze . .	287
	„ Cambium u. Bast	1485
	in der Rinde . . .	2002
		in Sa. 3980 g Kalk,
Ast- und Reisholz . . .		in Sa. 5470 g „

44jähr. Weisstanne des bayer. Waldes enthielt in 1 Festmeter

Stammholz mit Rinde	525 g Kalk,
Ast- und Reisholz . .	2249 g „

eine 120jährige Fichte desselben Standorts in 1 Festmeter
Stammholz mit Rinde 879 g Kalk,
Ast- und Reisholz . . 2347 g „

In 1 Festmeter Stammholz einer 45jährigen Lärche fanden sich 657 g Kalk.

Die Eiche enthielt also im unbelaubten Zustande weit mehr Kalk als die Buche, diese wieder beträchtlich mehr als die Fichte, dann folgte die Lärche und am kalkärmsten war die Weisstanne.

Nach S. 754 machen unter den Waldbäumen die Ulmen, Aspen, Eichen, Hainbuchen, Eschen und Rothbuchen den grössten Anspruch an Kalk; von den Nadelhölzern ist die Fichte die kalkbedürftigste, sie schliesst sich der Rothbuche an, dann folgt die Lärche, während die Weisstanne, Kiefer und Birke am wenigsten Kalk beanspruchen.

Die Laubbäume brauchen pro Hektar zur jährlichen Holz-, Rinden- und Blattbildung sogar mehr Kalk als die meisten Ackergewächse. So z. B. beträgt nach S. 750 im Buchenhochwald der Kalkgehalt

in der jährlich producirten Holzmasse	14.42 kg
in den abgefallenen Blättern	81.92 kg
in Sa.	96.34 kg

Ein Fichtenwald braucht jährlich durchschnittlich pro Hektar

zur Produktion von Holz . . .	9.15 kg	Kalk,
„ Streuproduktion	60.94 kg	„
also in Sa.	70.09 kg	Kalk.

Ein Kiefernwald hat auf gleicher Bodenfläche alljährlich durchschnittlich nothwendig

zur Holzproduktion	10.04 kg	Kalk,
„ Streuproduktion	18.87 kg	„
in Sa.	28.91 kg	Kalk.

Vergleichen wir damit das Kalkbedürfniss der Ackergewächse (S. 788), so ergibt sich, dass die Rothbuchen und die Fichten übertroffen werden von den Kleearten und dem Tabak, und dass selbst die genügsame Kiefer noch mehr Kalk erfordert als ein Weizenfeld. Diese grossen Ansprüche, welche die Waldbäume gegenüber den Ackergewächsen an Kalk machen, dagegen das geringe Bedürfniss derselben an Kali und Phosphorsäure, ist für die Waldwirthschaft besonders charakteristisch. Ein reichlicher Holzertrag lässt sich daher nur dann erwarten, wenn der Boden im Stande ist, neben den übrigen Nährstoffen auch das Kalkbedürfniss der Waldbäume zu decken. Kalkreiche und zugleich lehmhaltige Böden sind deshalb für die Forstkultur weit werthvoller als kalkarme Böden. Selbst die Kiefer kann auf sandreichem Boden nur dann entsprechende Erträge liefern, wenn in ihm neben den Sandkörnern noch

einige kali- und kalkhaltige Silicate (Feldspathkörnchen, Glimmerblättchen, schwarze Hornblendekörner) vorkommen, wenn also der Kalk- und Kaligehalt, überhaupt der Gehalt an Nährstoffen nicht unter ein gewisses Minimum gesunken ist. Fehlt es an der nöthigen Feuchtigkeit, so nützt natürlich auch die Gegenwart dieser Nährstoffe nichts.

Kalkgehalt der Streumaterialien. Der Kalkgehalt der abgefallenen Blätter und Nadeln ist ein sehr grosser im Vergleich zum Kali- und Phosphorsäuregehalt, er hängt aber sehr von der Bodenbeschaffenheit ab. Auf kalkreichem Boden ist der Kalkgehalt der Waldbodendecke stets viel grösser als auf kalkarmem Boden, dafür ist sie aber auf jenem viel kieselsäureärmer als auf diesem.[1])

Die verschiedenen von Landwirthen zur Einstreu benutzten Materialien reihen sich bezüglich ihres mittleren Kalkgehaltes in folgender Weise an einander.

100 Theile vollkommen trockener Substanz enthalten im Mittel an Kalk:

	%		%
Buchenlaubstreu	2.46	Binsen und Simsen . . .	0.48
Weisstannennadeln . . .	2.42	Haide und Haidekraut . .	0.45
Eichenlaubstreu	2.04	Waldmoos	0.42
Fichtennadeln	2.02	Rohrschilf	0.40
Lärchennadeln	0.87	Weizenstroh	0.40
Farnkräuter	0.83	Gerstenstroh	0.38
Kiefernadeln	0.59	Besenpfrieme	0.28
Haferstroh	0.50		

Wie bedeutend der Kalkverlust des Bodens durch Ausfuhr der Bodendecke aus dem Walde ist, kann man daraus entnehmen, dass in einer starken zweispännigen Fuhr trockner Waldstreu (ca. 15 Ctr. = 750 kg) durchschnittlich an Kalk enthalten sind

im Buchenlaub	18.4 kg
in Weisstannennadeln . . .	18.1 kg
im Eichenlaub	15.3 kg
in Fichtennadeln	15.1 kg
„ Lärchennadeln	6.6 kg
„ Kiefernadeln	4.5 kg
im Waldmoos	3.1 kg

Wird nun ein Jahresanfall durch Streurechen entfernt, so werden dem Boden pro Hektar durchschnittlich folgende Kalkmengen entzogen:

---

[1]) Zahlreiche analytische Belege dafür finden sich in meiner „Lehre der Waldstreu."

In Buchenwäldern . . . . . 82 kg
„ Fichtenbeständen (durch die Nadeln allein) . 61 kg
„ Kiefernbeständen . . . . . 19 kg

In einem Jahresanfall von Buchenlaub und Fichtennadeln ist etwa die sechsfache, in Kiefernadeln etwa die doppelte Menge von Kalk enthalten, als die betreffenden Bäume zum jährlichen Holzzuwachs nothwendig haben. Daraus folgt, dass auf kalkarmen Bodenarten, wozu die Sandböden, dann die Mehrzahl der aus Sandsteinen gebildeten Böden (des Spessarts, Haardtgebirges, Odenwaldes etc.), ferner Granit-, Gneiss-, Porphyrboden, Moorboden, kalkarmer Lehm- und Thonboden etc. gehören, durch starke Streunutzung leicht eine solche Erschöpfung an Kalk eintreten kann, dass die Ausbildung der Blätter und damit auch der Holzzuwachs sehr beeinträchtigt wird. Je kalk- und thonärmer der Boden ist, desto sorgfältiger muss auf Erhaltung der Waldbodendecke gehalten werden, damit der Boden wieder den Kalk zurückerhält, den die Blätter zu ihrer Ausbildung bedürfen. Er verliert dann nur jene geringen Kalkmengen, die zum Jahreszuwachse nothwendig sind und im Holzkörper abgelagert werden.

Durch Streuschonung vermindert sich der Kalkbedarf der Waldbäume so bedeutend, dass selbst die anspruchsvollsten Holzarten jährlich kaum mehr Kalk nothwendig haben, als die Getreidearten, welche unter den landwirthschaftlichen Kulturgewächsen am genügsamsten an Kalk sind. [1])

Auch der Landwirth muss auf kalkarmen Böden Ersatz für die grosse Kalkausfuhr durch Klee-, Tabak-, Futterernten u. s. w. leisten, wenn er die Wiederkehr reichlicher Ernten sichern will. Er kann dies durch entsprechende Düngung mit Stallmist thun, der fast sämmtlichen Kalk des Futters enthält, das von den Thieren gefressen wurde, besser aber durch Düngen mit Holzasche, mit gebranntem, an der Luft zerfallenem Kalk, mit verwittertem Kalkmergel, kalkreichem Strassenkoth, oder durch Beimischen von Kalkschlamm oder Bauschutt. Besonders wohlthätig wirkt das Kalken auf lehm- oder thonreichen Bodenarten.

d. Magnesia, Bittererde oder Talkerde, MgO.

Als treuer Begleiter des Kalks bildet Magnesia einen nie fehlenden Bestandtheil der Asche aller höheren grünen Pflanzen. Sie geht aber in

[1]) Da Kalk die Zersetzung des Humus im Boden um so mehr beschleunigt, je stärker sich derselbe durch Zutritt der Sonnenstrahlen erwärmt, so muss behufs Erhaltung der Humusdecke kalkreicher Waldboden in stärkerem Schluss (dunkler) gehalten werden, als kalkarmer Boden.

viel geringerer Menge in die Pflanzen über, wie der Kalk und das Kali; die Samen sind die einzigen Organe, in welchen neben Kali und Phosphorsäure so beträchtliche Mengen von Magnesia vorkommen (10—16 % der Asche), dass letztere fast immer den Kalk überwiegt. Wahrscheinlich ist der grösste Theil der Magnesia im Pflanzenkörper an Phosphorsäure gebunden, nur ein kleiner Theil derselben tritt in Verbindung mit Pflanzensäuren auf.[1])

Dieser Aschenbestandtheil begleitet häufig die Phosphorsäure und die Eiweissstoffe auf ihrem Wege durch die Pflanzen und wird mit diesen Stoffen in den Samen in grösserer Menge abgelagert.[2])

Nächst den Samen sind die Blätter am magnesiareichsten, doch herrschen in den Aschen dieser Pflanzentheile die Kalk- und Kalisalze weitaus vor. Mit dem Altern der Blätter findet bisweilen nicht nur eine Zunahme an Kalk, sondern auch an Magnesia statt. So z. B. fanden sich in der Trockensubstanz der Blätter einiger Bäume im Mai 0.44, im September 0.57, im Oktober 0.83 % Magnesia.

Der absolute Magnesiagehalt der Rinde ist zwar geringer als der der Blätter, aber doch grösser als der des Holzes, welches den magnesiaärmsten Theil des Baumes bildet. Während sich in der Trockensubstanz der Rinde von 11 verschiedenen Laubhölzern im Durchschnitt 0.25 % Magnesia fanden, enthielt das Holz nur 0.02 %. Starke Aeste sind an diesem Mineralstoff ärmer als schwache Aeste.

Besondere Erwähnung verdient das Vorkommen von Magnesiumphosphat in den Cambialsäften der Bäume. Entrindet man im Frühjahre die Holzstämme (z. B. Nadelhölzer), schabt dann mittelst eines Glasscherbens die Cambiumschichte ab, presst den Saft durch ein Seihtuch, kocht denselben zur Abscheidung von Eiweiss und filtrirt, so gibt das Filtrat auf Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia (Magnesium-Ammoniumphosphat).

Trotz des geringen Gehaltes der Pflanzen an Magnesia können dieselben diesen Aschenbestandtheil zur Ernährung und vollkommenen Ausbildung eben so wenig entbehren, wie Kalk und Kali.

---

[1]) Sehr reich an phosphorsaurer Magnesia sind die Samenhüllen, woraus die Kleie von Weizen, Roggen, Gerste besteht. Dieses Salz veranlasst bei Pferden, die mit Kleie gefüttert werden (Müllerpferden) häufig in den Dünndärmen die Bildung mehrerer Pfunde schwerer Steine, sog. Darmsteine, die aus phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia bestehen. Auch manche Harnsteine (S. 315) werden aus diesem unlöslichen Doppelsalze gebildet.

[2]) Aus der Gerste oder vielmehr aus dem Malze geht phosphorsaure Magnesia auch in das Bier über, das deshalb auf Zusatz von Ammoniak einen weissen Niederschlag (von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia) gibt.

Eine wichtige Rolle spielt Magnesia jedenfalls bei der Samenbildung. Auf einem Boden, der keine Magnesiasalze enthält, können weder Getreidekörner, noch die Samen der Hülsenfrüchte (Erbsen, Bohnen, Linsen) zur vollen Ausbildung gelangen. Im Allgemeinen erfordern aber die Feldfrüchte von diesem Nährmittel geringe Quantitäten.

Bei mittleren Erträgen werden dem Boden pro Hektar durchschnittlich entzogen:

durch	Tabak . . .	43 kg
„	Rüben . . .	24 „
„	Hülsenfrüchte .	12 „
„	Oelgewächse .	12 „
„	Kartoffeln . .	10 „
„	Getreide . . .	8 „

Noch geringer sind die Ansprüche der Waldbäume, welche pro Jahr und Hektar zur Holzbildung nur 2—4 kg, zur Blattbildung 5—12 kg Magnesia nothwendig haben. Bei geregelter Waldwirthschaft (Streuschonung) kann eine Erschöpfung des Bodens an diesem mineralischen Nährmittel um so weniger eintreten, als Magnesia in Begleitung von Kalk sehr allgemein verbreitet vorkommt und in vielen Bodenarten (Dolomit-, Kalkboden, Mergelboden, Basaltboden und mehreren anderen Silikatboden) im Ueberschuss vorkommt. Kalkarme Böden sind in der Regel zugleich arm an Bittererde.

Beim landwirthschaftlichen Betrieb findet ein Wiederersatz oder eine Bereicherung des Bodens an Magnesia durch Düngen mit Stallmist oder durch Aschen- und Kalkdüngung, auch durch Zufuhr von Kalkmergel oder kalkreichem Strassenkoth etc. statt.

e. Eisenoxyd, Fe_2O_3.

Eisen ist das einzige Schwermetall, welches als wesentlicher Bestandtheil aller höheren grünen Pflanzen auftritt. Es findet sich zwar in ihnen in der Regel nur in äusserst geringen Mengen, kann aber zur normalen Entwickelung derselben so wenig entbehrt werden, wie irgend ein anderer wesentlicher Nährstoff, denn es bildet einen wesentlichen Bestandtheil des grünen Farbstoffes der Pflanzen (S. 525) und ist bei der Bildung desselben betheiligt.

Pflanzen, die bei vollständigem Ausschluss von Eisen (in eisenfreien Lösungen) wachsen, erzeugen selbst im vollen Sonnenlichte Blätter, die nicht grün gefärbt sind, sondern ein bleiches, gelbliches Aussehen haben (Chlorose). Auf Zusatz nur einiger Tropfen einer Eisenlösung (Eisen-

vitriol, Eisenchlorid) zur Nährstofflösung nehmen die Blätter schon nach einigen Tagen ihre normale Farbe an und werden lebhaft grün. [1])

Da aber nur grün gefärbte, chlorophyllhaltige Pflanzenzellen im Stande sind, die chemischen Strahlen des Sonnenlichtes zu absorbiren und die Kohlensäure in den Blättern zu zersetzen, so kann bei unvollkommener Ausbildung der Chlorophyllkörner keine Assimilation und Neuproduktion organischer Pflanzenbestandtheile stattfinden, es hört die weitere Vermehrung an organischer Masse, also das Wachsthum der Pflanzen auf. Nach Vollendung der Keimperiode hat mithin vollkommener Ausschluss von Eisen als sekundäre Wirkung ein allmähliches Absterben der Pflanzen zur Folge.

Bei dem so ausserordentlich geringen Bedarf der Pflanzen an Eisen und bei der allgemeinen Verbreitung von Eisenverbindungen im Boden ist die Chlorose nicht zu befürchten, wenn genügender Lichtzutritt stattfinden kann.

Ein fast treuer Begleiter des Eisens ist das Mangan, ein Metall, das in keinem Boden fehlt und auch in den Pflanzenaschen neben Eisen meist nur in geringer Menge vorkommt, bisweilen aber auch namentlich in den Blättern, in der Rinde und im Holze der Waldbäume in viel grösserer Menge vorkommt als Eisen.

So wurden in der Asche

des	Weisstannenholzes schon	28 %
„	Fichtenholzes	24 „
„	Kiefernholzes	18.2 „
„	Lärchenholzes	13.5 „
„	Birkenholzes	8.6 „
„	Buchenholzes	5.2 „
„	Lindenholzes	3.7 „
der	Tannenrinde	40 „
„	Fichtenrinde	13 „
„	Birkenrinde	10 „
„	Blätter mehrerer Laubhölzer	11 „
„	Fichtenadeln	8 „
„	Kiefernnadeln	7 „
„	Eichenblätter	6 „

Manganoxydoxydul (Mn_3O_4) gefunden. Selbst in der Waldstreu kommt Mangan oft in nicht unbeträchtlicher Menge vor, wir fanden es bei unseren Untersuchungen vorzugsweise in Fichten- und Kiefernadeln, während Buchenlaub oft nur Spuren davon enthielt.

Die Nadelhölzer nethmen im Allgemeinen beträchtlich mehr Mangan auf als die Laubbäume. Trotz dieses häufigen und oft reichlichen Vorkommens

[1]) Die chlorophyllfreien Pilze brauchen zur Ernährung kein Eisen.

von Mangan in den Waldbäumen und vielen anderen Pflanzen darf dieses Metall doch nur zu den unwesentlichen oder zufälligen Pflanzenbestandtheilen gerechnet werden, denn es fehlen noch alle Beweise für die Unentbehrlichkeit desselben zum Pflanzenwachsthum.

f. Phosphorsäure, P_2O_5.

Vorkommen der Phosphorsäure im Pflanzenreiche.

In einer jeden bis jetzt untersuchten Pflanzenasche fand man Phosphorsäure entweder an Kalk, Bittererde oder Kali gebunden. Am reichsten an phosphorsauren Salzen sind die Samenaschen. Weizen-, Roggen-, Maiskörner, Erbsen, Bohnen, Linsen und andere Samen geben eine Asche, welche ausser einer geringen Menge schwefelsaurer Salze und Chlormetalle nur phosphorsaure Salze (Phosphate) enthält. Aber auch in allen anderen Pflanzentheilen, in Blättern, Stengeln, Knollen, Wurzeln, Rinde, Holz etc. bildet Phosphorsäure einen wesentlichen Bestandtheil und findet sich darin ebenfalls in Verbindung mit Kalk, Bittererde oder Kali. Die Samen sind reich an phosphorsaurem Kali und phosphorsaurer Bittererde, aber arm an Kalk.[1])

Es ist noch nie gelungen, weder eine höhere Pflanze noch eine Pflanze von der niedersten Stufe der Organisation, einen Pilz, in normaler Weise ohne Phosphate zu ernähren. Alle Pflanzen ohne Ausnahme haben Phosphorsäure zum Aufbau ihres Organismus nothwendig.

Aus den Pflanzen gehen Phosphate (phosphorsaure Alkalien und phosphorsaure alkalische Erden) durch die Nahrungsmittel in den Körper der Menschen und Thiere über; eine gewisse Menge derselben findet sich in allen festen und flüssigen Theilen des Thierkörpers: im Blute, in der Milch, im Fleisch, in den Nerven, im Gehirn, in den Haaren, in der Wolle, in den Klauen, dann in den Knochen, im Geweih und in den Zähnen, in welchen sie den Hauptbestandtheil bilden.[2])

---

[1]) In den Parenchymzellen des Mesophylls der Blätter von Soja hispida und Robinia pseudo-acacia, welche in wässerigen Nährstofflösungen erzogen wurden, fanden sich nach F. Nobbe häufig kleine rundliche Gebilde, die aus zweibasisch phosphorsaurem Kalk bestanden. (Landw. Versuchsstat., 23. Bd., S. 471.)

[2]) Die Knochen bestehen aus etwa $^2/_3$ (70%) mineralischen und $^1/_3$ (30%) organischen Stoffen (Fett und leimgebender Substanz, sog. Osseïn). Erstere enthalten in 100 Theilen:

Basisch phosphorsauren Kalk . . .	84.4%	= 39.8% P_2O_5
„ phosphorsaure Magnesia . .	2.3 „	
Kohlensauren Kalk	9.5 „	
Fluorcalcium	3.8 „	

Als mittleren Phosphorsäuregehalt der Knochen kann man 26% annehmen. Da in denselben Kalk und Phosphorsäure sich in grosser Menge angehäuft finden, so haben junge Thiere zur Bildung ihres Skelets ein Futter nothwendig, das reich an Kalk und

Phosphorsäure ist demnach ein Aschenbestandtheil, der für die gesammte Pflanzen- und Thierwelt von grösster Bedeutung ist und unsere Aufmerksamkeit um so mehr verdient, als wir es mit einem Körper zu thun haben, der selbst im fruchtbarsten Boden sehr sparsam vertreten und in den meisten Fällen der in geringster Menge im Boden vorhandene mineralische Pflanzennährstoff ist.[1]) Die Ursache der Unfruchtbarkeit der Böden ist am häufigsten in einem Mangel an Phosphaten und Stickstoffnahrung (Ammoniak- oder salpetersauren Salzen) zu suchen, in thonarmen Böden ist zugleich Mangel an Kalisalzen und unter Umständen auch Mangel an Kalksalzen.

Phosphorsäure ist. Fehlt es an diesen Stoffen, so kann die Knochenbildung nicht in normaler Weise stattfinden. Die Knochenbrüchigkeit bei Jungvieh ist Folge zu kalkarmen Futters. Wenig Kalk enthalten z. B. Kartoffeln und Rüben, während Klee, Wiesenheu und Stroh reich an Kalksalzen sind. Kalkarm ist ferner das Fleisch und Blut, kalkreich die Milch, Erbsen, Bohnen, Linsen und die Gemüsearten. Chossat hat zuerst wahrgenommen, dass bei jungen Tauben, die mit kalkarmen Weizenkörnern gefüttert wurden und sich den nothwendigen Kalk nicht anderwärts verschaffen konnten, nach 10—12 Monaten die Knochen immer dünner und zerbrechlicher wurden und dass bei fortgesetzter Entziehung dieser Mineralsubstanz der Tod eintrat. — Die ausgewachsenen Geweihe der Hirsche und Rehe haben fast genau dieselbe Zusammensetzung wie die Knochen. Sie enthalten im Durchschnitt 25 % Phosphorsäure, 32.8 % Kalkerde und 36.5 % organische Substanz. (Weiske, Landw. Versuchsstat., 20. Bd., S. 35.) Da ein starkes Hirschgeweih 5—6 kg wiegt, so finden sich darin 1.25—1.50 kg Phosphorsäure und 1.6—2 kg Kalkerde, etwa eben so viel als im Knochengerüste eines erwachsenen Menschen enthalten ist, das ebenfalls ein Gewicht von 5—6 kg hat. Dieser sehr bedeutende Kalk- und Phosphorsäuregehalt muss vom Monat Februar oder März an, wo der Hirsch sein altes Geweih abwirft, bis zum Juli oder August, wo das neu aufgesetzte wieder ausgewachsen ist, durch das aufgenommene Futter gedeckt werden. Die Liebhaberei, welche diese Thiere für kalk- und phosphorsäurereiche vegetabilische Stoffe, für Blätter, Klee, Gras, junge Saaten, junge Triebe, Getreidekörner haben, die zugleich reich an blut- und fleischbildenden Stoffen sind, ist sonach sehr natürlich. Grundverschieden von den Geweihen sind die Hörner, wozu die Gemskrückeln und die Hörner vom Steinbock gehören. Diese sind weit reicher an stickstoffhaltiger organischer Substanz (Keratin), aber viel ärmer an Mineralstoffen und enthalten namentlich beträchtlich weniger Phosphorsäure und Kalk als die Geweihe. Während in der Asche der letzteren 51 % Kalk und 39 % Phosphorsäure vorkommen, findet sich in der Asche der Hörner nur etwa 32 % Kalk und 13 % Phosphorsäure (W. Vesely). Ausserdem unterscheiden sich die Hörner von Geweihen dadurch, dass sie beim Erhitzen anfangs mit Flamme verbrennen, in heisses Wasser getaucht biegsam werden, mit Wasser gekocht keinen Leim geben und weder von Blutgefässen noch Nerven durchzogen sind (vergl. S. 617 die Anmerkung.)

[1]) Auch die fruchtbarsten Bodenarten enthalten kaum $^1/_8$—$^1/_2$ % Phosphorsäure; bei Böden von mittlerer Fruchtbarkeit sinkt der Phosphorsäuregehalt auf 0.1 %, in schlechten auf 0.05 und selbst bis auf 0.01 % (Haidesandboden in Norddeutschland, Dänemark, Belgien). Guter Weizenboden sollte mindestens 0.1—0.2 %, also in 100 Gewichtstheilen Erde mindestens 1 Gewichtstheil Phosphorsäure enthalten. Thonreiche Bodenarten sind nicht nur kali-, sondern im Allgemeinen auch phosphorsäurereicher als thonarme.

Im Hinblick auf das verhältnissmässig grosse Bedürfniss aller Kulturgewächse an Phosphorsäure und auf das sehr sparsame Vorkommen derselben in den meisten Bodenarten kann der Pflanzenzüchter die Phosphorsäure als den wichtigsten mineralischen Pflanzennährstoff betrachten, obgleich für die Pflanze alle Stoffe, welche sie zur Ernährung braucht, gleiche Bedeutung haben; fehlt nur einer derselben, so nützt auch ein Ueberfluss an anderen nichts. In einem Boden, der Kali, Kalk, Magnesia und alle anderen Pflanzennährmittel (ammoniakbildende Stoffe etc.) in hinreichender Menge enthält, aber frei ist von Phosphorsäure, resp. Phosphaten, können die Pflanzen sich nicht in normaler Weise entwickeln und weder Blüthe noch Samen erzeugen. Sowohl die Quantität als die Qualität der landwirthschaftlichen Erzeugnisse ist bis zu einem gewissen Grade von dem Phosphorsäuregehalt des Bodens abhängig, es kann daher auch im Allgemeinen der Phosphorsäuregehalt als Massstab für die Fruchtbarkeit des Bodens dienen.

Bedeutung der Phosphorsäure für das Pflanzenleben.

Den Antheil, welchen die Phosphorsäure am Aufbau des Pflanzenkörpers nimmt, kennt man zwar bis jetzt noch nicht vollständig, aber darüber ist kein Zweifel, dass die stickstoffhaltigen Eiweisskörper oder Albuminate (die blutbildenden Stoffe) nur unter Mitwirkung von Phosphorsäure erzeugt werden können. Ueberall, wo eine Bildung von Eiweisskörpern in den Pflanzen stattfindet, ist Phosphorsäure vorhanden. Dieses constante Beisammensein der Phosphorsäure und der Eiweissstoffe ist leicht erklärbar, wenn man berücksichtigt, dass Phosphorsäure einen constituirenden Bestandtheil der Eiweissstoffe bildet (S. 617). Abgesehen davon betheiligt sich diese Säure in Verbindung mit Kalium (als Kaliumphosphat) auch bei der Wanderung der Eiweissstoffe von einer Zelle zur anderen; beide Stoffe sind so unzertrennlich, dass in der Regel mit der Zu- oder Abnahme des einen auch der andere steigt oder fällt. Der Phosphorsäuregehalt steht daher immer in einem gewissen Verhältniss zum Gehalt der Pflanzen und Pflanzentheile an Eiweisskörpern. Von zwei Pflanzen, die neben einander auf demselben Boden wachsen, wird diejenige dem Boden am meisten Phosphorsäure entziehen, in deren Körper die grösste Menge an Eiweissstoffen erzeugt wird; ebenso werden stets jene Pflanzentheile am reichsten an Phosphorsäure sein, in welchen die meisten Eiweissstoffe abgelagert sind. Dies ist der Grund, weshalb die Getreidekörner, die Samen der Hülsenfrüchte und die Samen aller anderen Gewächse sich durch grossen Phosphorsäuregehalt auszeichnen. Auf einem Boden, der keine Phosphorsäure enthält, können die darauf wachsenden Pflanzen nicht mehr Eiweisskörper produciren, als ursprünglich schon im Samen enthalten waren. Es ist kein

Zweifel, dass Phosphorsäure und Ammoniak (oder Salpetersäure) im Verein mit geringen Mengen schwefelsaurer Salze die wichtigsten Bildungsstoffe für die Eiweisskörper sind, während Kali- und Kalksalze vorzugsweise bei der Produktion der stickstofffreien organischen Pflanzenbestandtheile (der Kohlenhydrate etc.) sich betheiligen. Bei ungenügendem Phosphorsäure- oder Ammoniakgehalt des Bodens vermindert sich die Eiweissproduktion, es wird in den Getreidekörnern der Klebergehalt, in den Hülsenfrüchten der Caseïngehalt, also die Menge der blutbildenden Bestandtheile geringer als bei genügender Zufuhr dieser Nahrungsstoffe. Einer vermehrten Aufnahme an Phosphorsäure entspricht (bei hinreichender Stickstoffzufuhr) stets ein Zuwachs an Eiweisskörpern in der Pflanze. Eine ungedüngte schlechte Wiese liefert nicht nur weniger, sondern auch schlechteres (eiweissärmeres) Heu als eine gut gedüngte Wiese; der Futterwerth des Heu's vermindert sich auf einer ungedüngten Wiese oft mehr als um die Hälfte, denn statt 7—10 % Eiweissstoffe enthält die Trockensubstanz desselben häufig nur 3 %.

Den grössten Einfluss hat der Phosphorsäuregehalt des Bodens auf den Samenertrag. Es ist dies leicht erklärbar, nachdem durch die Analysen nachgewiesen ist, dass in den meisten Samenaschen, insbesondere in der Asche der Getreidekörner, Hülsenfrüchte und Oelsamen, der dritte Theil oder fast die Hälfte aus Phosphorsäure besteht. Ein geringer Samenertrag ist in der Regel ein Fingerzeig, dass im Boden Mangel an Phosphaten ist, während eine reichliche Samenernte immer auf einen grösseren Phosphorsäuregehalt des Bodens schliessen lässt.

Diese durch die Analysen erwiesenen Thatsachen lehren auf das Bestimmteste, dass sowohl die landwirthschaftlichen Kulturpflanzen als die Waldbäume nur dann kräftig sich entwickeln können, wenn der Phosphorsäuregehalt des Bodens nicht unter ein bestimmtes Minimum gesunken ist und dem Bedarfe entspricht. Möglichst reiche Ernten, namentlich grosse Samenerträge, üppige Blattbildung, starker Holzzuwachs kann nur erwartet werden, wenn der Boden nicht zu arm an Phosphorsäure ist.

Vertheilung der Phosphorsäure im Pflanzenkörper. Mehr oder weniger Phosphorsäure kann man zwar ausnahmslos in allen Pflanzen von der Wurzelspitze bis zur äussersten Blattspitze nachweisen, die Vertheilung derselben ist aber in den einzelnen Organen sehr ungleich. Aus den vorhandenen Aschenanalysen lassen sich bezüglich der Vertheilung dieses wichtigen Mineralstoffes im Pflanzenkörper folgende allgemeine Gesetze ableiten:

1) Nachdem die Eiweisskörper stets von Phosphorsäure begleitet sind, und jene einen wesentlichen Bestandtheil aller Pflanzen- und Thierzellen bilden (S. 602), so muss jede lebensfähige Zelle eine gewisse Menge von

Phosphorsäure enthalten. Ohne Mitwirkung derselben kann eine Neubildung von Zellen nicht vor sich gehen. Phosphorsäure findet sich daher in grösserer Menge zunächst in jenen Geweben, in welchen eine Neubildung von Zellen und ein lebhaftes Wachsthum stattfindet. Die jungen, noch in voller Entwickelung stehenden Pflanzen und Pflanzentheile, die Knospen, die jungen Triebe und jüngsten Blätter, junges Gras, junger Klee, junge Saat und alle jungen Pflanzen überhaupt sind stets viel phosphorsäurereicher, als dieselben Pflanzentheile in höherem Alter; ebenso ist in den jüngeren Theilen der Bäume, in den Wurzelspitzen, in den jungen Zweigen, in der Bastschichte und im Cambium, im jüngsten Holz der Phosphorsäuregehalt procentisch stets grösser als in den älteren Geweben.

2) Vor Eintritt der Blüthe sind die Blätter die phosphorsäurereichsten Theile der Feldgewächse, und zwar enthalten sie um so mehr Phosphorsäure, je jünger sie sind. Während der Blüthe und Samenbildung wandert aus den Blättern, Stengeln und Wurzeln ein beträchtlicher Theil der Phosphorsäure mit den Eiweissstoffen aus und sammelt sich in den Samen an, es sind deshalb nach der Blüthe die Blätter und Stengel der Futtergewächse, der Kleearten, der Wiesengräser, der Hülsenfrüchte, Getreidepflanzen u. s. w. viel ärmer an Phosphorsäure (und Eiweissstoffen) als vor der Blüthe. Als Beleg hierfür soll nur ein Beispiel angeführt werden. Die Trockensubstanz gelber Lupinen enthielt nach E. Wein folgende Procente Phosphorsäure:

	am 1. Juli (vor d. Blüthe)	22. Juli (Beg. d. Blüthe)	24. Aug. (Schotenansatz)	24. Sept. (Reife)
In den oberird. Theilen .	1.23	1.08	0.89	0.68
In den Wurzeln	1.94	1.50	0.97	0.60

Unter allen landwirthschaftlichen Erzeugnissen ist das Getreidestroh am ärmsten an Phosphorsäure, es enthält durchschnittlich nur 0.28%, etwas reicher daran ist das Stroh der Hülsenfrüchte und Oelpflanzen.

Phosphorsäuregehalt der landwirthschaftlichen Kulturpflanzen. Phosphorsäure ist ein Nahrungsmittel, das nächst Kali und Kalk von allen Kulturpflanzen in grösster Menge aufgenommen wird.

Um den Phosphorsäurebedarf der Ackergewächse berechnen zu können, müssen wir uns zunächst mit dem Phosphorsäuregehalt der wichtigsten landwirthschaftlichen Produkte bekannt machen.

In 100 Gewichtstheilen Trockensubstanz nachstehender Pflanzen und Pflanzentheile findet man im Mittel folgende Mengen Phosphorsäure:

	Proc.
I. Futterpflanzen.	
Wiesenheu	0.49
Junges Gras und Grummet	0.70
Waldheu (Norwegen)	0.17
Alpenheu	0.31
Süssgräser	0.58
Saures Gras	0.17
Rothklee, ganz jung	1.21
„ in der Blüthe	0.66
„ in der Reife	0.51
Luzerne, Beginn der Blüthe	0.62
Grünwicken	0.74
Buchweizen, in der Blüthe	0.50
Lupinenheu	0.69
II. Samen und Früchte.	
Winterweizen	0.92
Sommerweizen	1.04
Winterroggen	1.00
Sommerroggen	1.07
Sommergerste	0.90
Hafer	0.80
Mais	0.65
Erbse	0.98
Gartenbohne	1.14
Ackerbohne	1.41
Sojabohne	1.15
Lein	1.53
Kohlraps	1.88
Sommerrübsen	1.68
Traube	0.84
Apfel	0.19
Birne	0.30
Kirsche	0.35
Stachelbeere	0.67
Erdbeere	0.47
III. Stroh.	
Winterweizen	0.26
Sommerweizen	0.23
Winterroggen	0.29
Sommerroggen	0.33
Sommergerste	0.23
Hafer	0.32
Erbse	0.41
Ackerbohne	0.34
Sojabohne	0.35
Lupine	0.30
IV. Wurzelgewächse.	
Kartoffel	0.64
„ Kraut	0.68
Zuckerrübe	0.47
„ Blätter	0.70
Futterrunkel	0.65
„ Blätter	1.00
Weissrübe	1.01
„ Blätter	0.85
Kohlrübe	0.84
„ Blätter	1.74
Möhre	0.70
„ Blätter	0.54
V. Handelspflanzen.	
Hopfen, Dolden	1.27
„ Blätter	0.99
„ Stengel und Ranken	0.46
„ ganze Pflanze	0.74
Tabakblätter	0.80
Tabakstengel	1.12
Rebblätter, Juni—August	0.45
„ im Herbst	0.18
Rebholz	0.26
Rebgipfel, im August	0.63
Theeblätter	0.78
VI. Gemüsearten.	
Spargel	1.34
Meerrettig	0.88
Kohlrabi, Wurzel	1.78

	Proc.		Proc.
Rettig, Wurzel	6.44	**VII. Fabrikprodukte.**	
Weisskraut	1.27	Rapskuchen	2.25
Blumenkohl	1.68	Leinkuchen	1.84
Kopfsalat	1.65	Weizenkleie	3.10
Spinat	1.69	Roggenkleie	3.93
Zwiebel, gemeine	0.91	Bierträber	1.68
Essbare Pilze[1])	2.97	Kartoffelschlämpe	1.84

Die Gemüse gehören somit zu den phosphorsäurereichsten Gewächsen, enthalten aber auch beträchtliche Mengen von Kali (S. 772) und können sich daher nur auf mineralisch kräftigem, gut gedüngtem Boden üppig entwickeln.

Mit Zugrundelegung mittlerer Ernteerträge ist im Nachstehenden berechnet, wie viel Phosphorsäure die wichtigsten Kulturpflanzen zur Produktion ihrer organischen Substanz nothwendig haben. Es werden dem Boden durch den Anbau nachstehender Kulturgewächse jährlich pro Hektar durchschnittlich folgende Quantitäten von Phosphorsäure entzogen:

Winterweizen, Körner	17.96	Summa 26.57 kg,
„ Stroh	8.61	
Winterroggen, Körner	13.15	Summa 25.48 kg,
„ Stroh	12.33	
Wiesenheu		23.71 kg,
Winterraps, Körner	26.64	Summa 35.09 kg,
„ Stroh	8.45	
Erbse, Körner	17.30	Summa 27.10 kg,
„ Stroh	9.80	
Kartoffeln, Knollen	28.33	Summa 36.26 kg,
„ Kraut	7.93	
Zuckerrüben, Wurzel	23.49	Summa 32.39 kg,
„ Blätter	8.90	
Luzerneheu		43.07 kg,
Rothkleeheu		40.00 kg,
Tabak		43.07 kg.

Diese Zahlen lehren, dass der Phosphorsäurebedarf der Kulturpflanzen verschieden ist, dass aber keine so grossen Unterschiede bestehen, wie beim Kali- und Kalkbedarf. Die meiste Phosphorsäure

[1]) Die Asche aller Pilze zeichnet sich durch einen sehr grossen Gehalt an Phosphorsäure und Kali aus; besonders reich daran ist die Bierhefe, in deren Asche sich 54—60% Phosphorsäure finden, also noch mehr als in den Samenaschen (vergl. S. 693).

verliert der Boden durch den Anbau von Tabak, Raps, Klee, Rüben, Kartoffeln, etwas weniger durch Wiesen-, Erbsen- und Getreidebau. Der Kalibedarf ist bei den meisten Ackergewächsen 2—3 mal, bei den Rüben, Kartoffeln und Tabak sogar 4—5 mal grösser als der Phosphorsäurebedarf.

Nach den Ermittelungen von P. Wagner und H. Prinz[1]) werden durch 1000 Rebstöcke dem Boden im Mittel entzogen:

	P_2O_5 kg	K_2O kg
Durch das im März geschnittene Rebholz	0.410	1.38
„ die Entnahme der Gipfeltriebe im Spätsommer	0.525	1.90
„ „ „ „ Trauben	0.535	2.42

Rechnet man 10 000 Rebstöcke auf 1 ha, so verliert der Boden jährlich:

	P_2O_5 kg	K_2O kg
Durch das Rebholz	4.10	13.8
„ die Rebgipfel	5.25	19.0
„ „ Trauben	5.35	24.0
in Sa.	14.70	57.0[2])

Dabei ist die Traubenernte zu 6445 kg per Hektar gerechnet. Dieselbe kann jedoch im Durchschnitt zu 8000 kg angenommen werden; legen wir dieses Quantum der Rechnung zu Grunde und nehmen, um eher etwas zu hohe als zu niedrige Zahlen zu erhalten, auch die dem Weinberg abgeernteten Quantitäten von Gipfel und Holz entsprechend (also um 24 %) höher an, so erhalten wir in runder Zahl

18 kg Phosphorsäure,
71 kg Kali,

welche 1 ha Weinberg jährlich durch Aberntung von

8000 kg Trauben,
1300 kg lufttrocknen Gipfeln,
2160 kg lufttrocknem Holz

entzogen werden.

Vergleichen wir damit den Verlust an Phosphorsäure und Kali, welchen der Boden durch den Anbau von Weizen, Zuckerrüben etc. erleidet, so ergibt sich, dass er durch den Weinbau bedeutend weniger Phosphorsäure verliert, als durch alle anderen Kulturpflanzen. Aber auch bezüglich des Kalibedürfnisses wird der Weinstock von den meisten anderen Kulturpflanzen übertroffen, nur Getreide, Hülsenfrüchte und Oel-

[1]) Landw. Vers.-Stat., 25. Bd., S. 262 ff.

[2]) Die Aschenbestandtheile, welche in den Blättern des Weinstocks enthalten sind, werden dem Boden durch das Abfallen derselben wieder zurückgegeben.

gewächse sind genügsamer. Man kann sagen, dass die Ackergewächse durchschnittlich ungefähr doppelt so viel Phosphorsäure und um die Hälfte mehr Kali entziehen als der Weinstock. (P. Wagner.)

Phosphorsäuregehalt der Waldbäume und Forstprodukte. Ohne Phosphorsäure ist die normale Entwickelung der Waldbäume eben so wenig möglich, als das Wachsthum der Feldgewächse. Schon die überaus üppige Waldvegetation auf allen phosphorsäurereichen Böden, z. B. auf Basaltboden, thonreichen Böden etc., weist darauf hin, dass die Phosphorsäure auch bei der Forstkultur eine wichtige Rolle spielt. Abgesehen davon wurde durch Aschenanalysen nachgewiesen, dass in allen Theilen der Waldbäume mehr oder weniger Phosphorsäure enthalten ist, auch kann durch Wasserkulturversuche der Beweis geliefert werden, dass bei völligem Ausschluss von phosphorsauren Salzen die jungen Waldpflanzen sich nicht in normaler Weise entwickeln. In der That steht auch der Holzertrag in einer gewissen Beziehung zum Phosphorsäuregehalt des Bodens, was speciell für die Kiefer auf Sandboden von Schütze nachgewiesen wurde.

Auch bei den Waldbäumen sind die Samen die phosphorsäurereichsten Organe, dann folgen die Blätter und Nadeln, hierauf die Rinde und zuletzt das Holz. Für die Blätter ist charakteristisch, dass sich ihr Phosphorsäuregehalt mit zunehmendem Alter vermindert.

In Vergleich zu den landwirthschaftlichen Produkten sind aber die Forstprodukte sehr arm an Phosphorsäure, denn im Mittel enthält die Trockensubstanz derselben nur folgende Procente:

Stammholz ohne Rinde . .	0.051 % [1])
Stammrinde	0.100 %

[1]) Grosse Mengen von Phosphorsäure sind im Teakholz aufgespeichert, das von einem Baume (Tectonia grandis) stammt, der seine Heimath in Hinter- und Vorder-Indien und auf den Sunda-Inseln hat und dort grosse Waldungen bildet. Im Holz dieses Baumes kommt nicht selten in bedeutender Menge eine weisse Ablagerung vor, welche nach den Untersuchungen von G. Thoms in Riga vorherrschend aus neutralem phosphorsaurem Kalk besteht. Die Asche dieses Holzes enthält 30 % Phosphorsäure, 31 % Kalkerde und 25 % Kieselsäure, während in der Asche unserer Laubhölzer im Mittel nur 8—10 % Phosphorsäure vorkommen. Aus den kolossalen Mengen von phosphorsaurem Kalk, die der Teakbaum enthält, lässt sich schliessen, dass der Boden, auf welchem er sich entwickelt, überreich an Kalkphosphat (Phosphorit oder Apatit) sein muss. Schon im Alterthum wurde das gelbbraune Teakholz von den Chinesen und Indern wegen seiner grossen Härte und Widerstandsfähigkeit gegen Wurmfrass zu Schiffs- und Tempelbauten benutzt. In der Neuzeit sollen grosse Teakholzmassen nach England und Holland versandt werden, um dort für den Bau grösserer Kriegsschiffe, namentlich Panzerschiffe, Verwendung zu finden. (Landw. Vers.-Stat., 23. Bd., 2. 413.)

Stärkere Aeste	0.15 %
Schwächere Aeste . . .	0.20 %
Blätter im August . . .	0.47 %
„ „ Mai	1.40 %
Samen	0.80 %
Scheitholz	0.026 %
Knüppelholz	0.046 %
Reisholz	0.170 %

Die Nadelbäume sind noch etwas ärmer an Phosphorsäure als die Laubbäume; im Stammholz derselben findet sich durchschnittlich nur 0.013 %, in den Nadeln 0.34 %. Grossen Einfluss auf den Phosphorsäuregehalt des Holzes und der Rinde hat das Alter der Bäume. Junges Holz und junge Rinde sind stets phosphorsäure- und kalireicher als altes Holz und Borkenrinde. So enthält z. B. die Trockensubstanz

von 10—20jähr.	Buchenstammholz	im	Mittel	0.068 %	Phosphorsäure,
„ 50—90 „	„	„	„	0.029 „	„
„ 200jährigem	„	„	„	0.022 „	„
von 15—25jähr.	Eichenstammholz	im	Mittel	0.082 „	„
„ 50jährigem	„	„	„	0.040 „	„
„ 345jährigem	„	„	„	0.008 [1])	„

Im Stammholz nimmt der Phosphorsäuregehalt vom Kern gegen die jüngeren Theile (Splint und Cambium) zu, ebenso ist in der Rinde eine Zunahme von der älteren Borke nach den jüngeren Rindenschichten bemerkbar. Endlich ist die Rinde junger Zweige procentisch viel reicher an Phosphorsäure als ältere Stammrinde. Die jungen Baumzweige enthalten im Winter mehr als im Sommer.

Stets ist der absolute Phosphorsäuregehalt der Baumstämme und Aeste noch geringer als der des Getreidestrohs, das unter den landwirthschaftlichen Produkten am ärmsten an Phosphorsäure ist. Beträchtlich reicher daran sind die Baumblätter, die im Sommer (Juli, August) nahezu eben so viel enthalten als das Wiesenheu.

Nachdem schon früher nachgewiesen wurde, dass auch der Eiweiss-

---

[1]) Der Phosphorsäuregehalt der Asche beträgt durchschnittlich

im	10—20jährigen	Buchen-Stammholz	14.72
„	50—90 „	„	6.76
„	200 „	„	5.74
„	15—25 „	Eichen-Stammholz	16.98
	0 „	„	11.48
	„	„	3.54

gehalt der Blätter dem des Wiesenheus entspricht, so gibt sich auch hier wieder der innige Zusammenhang der Eiweisskörper und Phosphate zu erkennen.

Die gesammte Phosphorsäuremenge, welche in einer im Mai gefällten 100jährigen Fichte enthalten war, vertheilte sich nach den Untersuchungen Schröders auf die einzelnen Theile des Baumes in folgender Weise:

Auf das Stammholz kamen	9.7 %,
„ die Stammrinde	19.0 %,
„ „ stärkeren Aeste über 1 cm mit Rinde	6.0 %,
„ „ schwächeren Aeste unter 1 cm .	14.0 %,
„ „ Nadeln	51.3 %,
	100.0

Gehalt von 1 Festmeter (Cubikmeter) Holz an Phosphorsäure.[1])

Es enthält:

Stammholz einer 50jährigen Buche a. d. Spessart	200 g
Ast- und Reisholz einer 220jähr. Buche a. d. Spessart	427 g
Stammholz einer 50jähr. Eiche a. d. Spessart	202 g
Ast- und Reisholz einer 345jähr. Eiche a. d. Spessart	647 g
Stammholz einer 144jähr. Weisstanne a. d. bayer. Walde . .	102 g
Ast- und Reisholz einer 144jähr. Weisstanne a. d. bayer. Walde	639 g
Stammholz einer 120jähr. Fichte a. d. bayer. Walde	78 g
Ast- und Reisholz einer 120jähr. Fichte a. d. bayer. Walde . .	581 g
Stammholz einer 45jähr. Lärche	112 g
„ „ 100jähr. Kiefer	69 g
Ast- und Reisholz einer 100jähr. Kiefer mit Nadeln	626 g

Je mehr Ast- und Reisholz (Wellenholz) gegenüber von Stammholz ausgeführt wird, desto grösser ist demnach der Verlust des Bodens an Phosphorsäure, Kali und anderen Nährstoffen. Es folgt hieraus, dass durch den Hochwaldbetrieb der Boden mehr geschont wird, als durch den Mittelwaldbetrieb, und dass durch den Niederwaldbetrieb eine Bodenverarmung leichter herbeigeführt wird, als durch irgend eine andere forstliche Betriebsart.

Wie gering der Phosphorsäurebedarf der Waldbäume im Vergleich zu den landwirthschaftlichen Kulturgewächsen ist, kann daraus ersehen werden, dass nach S. 750 pro Hektar an Phosphorsäure beiläufig nur nothwendig sind:

im Buchenhochwald zur jährl. Holzproduktion	2.87 kg
„ „ „ „ Streuproduktion	10.45 kg
in Sa.	13.32 kg
im Fichtenwald zur jährlichen Holzproduktion	1.45 kg
„ „ „ „ Streuproduktion	6.41 kg
in Sa.	7.86 kg

[1]) Forst- und Jagdztg., 1881. S. 8.

im Kiefernwald zur jährlichen	Holzproduktion	1.07 kg
„ „ „ „	Streuproduktion	3.68 kg
	in Sa.	4.75 kg,

während eine gleich grosse Bodenfläche durch eine mittlere Ernte von

Wiesenheu etwa	24 kg
Getreide „	25 kg
Erbsen „	27 kg
Rüben und Kartoffeln	34 kg
Kleeheu	40 kg

Phosphorsäure verliert.

Von den Laubhölzern beanspruchen nach S. 754 Eschen, Aspen, Ahorn, Hainbuche, junge Eichen, Ulmen mehr Phosphorsäure als die Rothbuche, an diese schliesst sich die Eiche und Weisstanne an, dann folgt die Lärche, Fichte und zuletzt die Birke und Kiefer, welche am genügsamsten sind.

Im jugendlichen Zustande ist der Bedarf der Waldbäume an Phosphorsäure und Kali viel bedeutender als im späteren Alter; die meisten Ansprüche machen die jungen Waldpflanzen.

Nach L. Dulks Untersuchungen enthält die Trockensubstanz

	P_2O_5 %	K_2O %	CaO %
1jähriger Buchenpflanzen	0.32	0.53	0.90
1 „ Fichtenpflanzen	0.57	0.66	1.10
2 „ „	0.39	0.55	0.73
4 „ „	0.41	0.49	0.79

Daraus lässt sich berechnen, dass dem Boden jährlich pro Hektar in Kilogramm beiläufig entzogen werden:

	K_2O	P_2O_5	CaO
Durch 1jährige Buchenpflanzen	30.5	18.7	52.1
„ „ Fichtenpflanzen	15.6	8.0	33.5
„ 2jährige „	30.4	18.3	42.8
„ 4jährige „	10.6	8.9	17.0
„ 1jährige Kiefernpflanzen	23.5	11.1	19.5

Die Kali- und Phosphorsäuremengen, welche die älteren Waldbäume zum jährlichen Holzzuwachs erfordern, sind verschwindend klein im Vergleich zu den Ansprüchen, welche die jungen Waldpflanzen machen, denn selbst zur Holz- und Streuproduktion brauchen erstere weniger als die Saatschulpflanzen; nur der Kalkbedarf ist bei älteren Bäumen grösser als bei jungen Pflanzen. [1])

[1]) Vergl. meine „Lehre der Waldstreu", S. 288.

Reichliche Samenbildung findet bei Waldbäumen erst statt, wenn in den Stämmen und Wurzeln sich ein gewisser Vorrath von den zur Fruchtbildung nothwendigen Stoffen (Phosphorsäure, Eiweissstoffe, Kali und Stärkemehl) angesammelt hat. Dazu brauchen die Bäume immer mehrere Jahre, wodurch sich die Pausen erklären, welche im Samentragen der Bäume eintreten.

Phosphorsäuregehalt der Streumaterialien.

Lässt man dem Walde die abfallenden Blätter und Nadeln, so verliert der Boden alljährlich nur jene unbedeutenden Phosphorsäuremengen (1—3 kg pro Hektar), welche zur jährlichen Holzproduktion nöthig sind.

Dieser geringe Phosphorsäureverlust, welchen der Waldboden durch die Holznutzung erleidet, kann durch die fortschreitende Verwitterung und Aufschliessung der mineralischen Bodenbestandtheile um so leichter ersetzt werden, als die Waldbäume mit ihren verzweigten und tiefgehenden Wurzeln Phosphorsäure in den verschiedensten Theilen des Bodens zu sammeln vermögen. Ganz andere Verhältnisse treten bei starker und anhaltender Streunutzung ein. Durch obige Zahlen, welche den Phosphorsäurebedarf der Waldbäume ausdrücken, haben wir nachgewiesen, dass durch den forstlichen Betrieb selbst im Falle von Streunutzung dem Boden weniger Phosphorsäure (und Kali) entzogen wird, als durch den Ackerbau. Daraus folgt aber nur, dass bei Streuentzug die Waldbäume den Boden langsamer erschöpfen als die Ackergewächse. Nachdem aber die meisten Waldböden an und für sich sehr arm an Phosphorsäure sind, und diese in der Regel den in geringster Menge vorhandenen mineralischen Nährstoff bildet, muss bei einer derartigen Wirthschaft nach einer Reihe von Jahren der Waldboden dennoch an diesem werthvollen Nährmittel so verarmen, dass selbst unter sonst günstigen Vegetationsverhältnissen die Holzproduktion nur eine geringe sein kann. Dieser Zeitpunkt wird um so früher eintreten, je phosphorsäurearmer der Boden von Natur aus ist.

Um den Boden auf gleicher Fruchtbarkeit zu erhalten, wäre unter solchen Wirthschaftsverhältnissen der Forstmann gezwungen, denselben von Zeit zu Zeit zu düngen, um Ersatz für den Verlust an Nährstoffen, namentlich an Phosphorsäure, Kali und Ammoniak zu geben. Mineraldünger allein würde aber dazu ebenso wenig ausreichend sein, wie beim Ackerboden, weil durch den Streuentzug auch die humusbildenden Stoffe entfernt werden, die auf die physikalische Beschaffenheit und auf den Feuchtigkeitsgrad des Bodens so günstig einwirken und eine wirksame Kohlensäurequelle bilden.

Findet keine Streunutzung statt, so wird der grösste Theil der Nährstoffe, welche die Waldbäume vermittelst ihrer tiefstreichenden und viel-

verzweigten Wurzeln aufgenommen haben, mit den Abfällen auf den Boden gestreut und die obere Bodenschichte auf Kosten des Untergrundes gedüngt, wodurch dieselbe nicht nur an mineralischen Stoffen, sondern auch an Stickstoffnahrung (ammoniakbildenden Substanzen) bereichert wird (S. 59 und 72).

Da die jungen Waldpflanzen zu ihrer kräftigen Entwickelung weit mehr Phosphorsäure, Kali und Stickstoffnahrung beanspruchen, als die älteren Bäume, so muss auf geschontem, humushaltigem Boden die natürliche und künstliche Verjüngung viel besseren Erfolg haben, als auf ungedüngtem, d. h. durch Streunutzung mehr oder weniger erschöpftem Boden.

Den werthvollsten mineralischen Bestandtheil der Streumaterialien bildet die Phosphorsäure; sie bedingt im Verein mit dem Stickstoff- und Kaligehalt vorzugsweise den Düngerwerth derselben. Es ist daher von Interesse, den Phosphorsäuregehalt der Streumaterialien näher kennen zu lernen.

Reihenfolge der Streumaterialien nach ihrem mittleren Phosphorsäuregehalt.

In 100 Theilen vollkommen trockener Substanz sind enthalten:

Farnkräuter	0.55	Theile	Phosphorsäure,
Binsen und Simsen . . .	0.50	„	„
Seegras	0.49	„	„
Riedgräser	0.49	„	„
Buchenlaubstreu	0.31	„	„
Eichenlaubstreu	0.30	„	„
Weisstannennadeln . . .	0.28	„	„
Weizenstroh	0.26	„	„
Roggenstroh	0.25	„	„
Haferstroh	0.23	„	„
Gerstenstroh	0.20	„	„
Fichtennadelstreu . . .	0.23	„	„
Waldmoos	0.21	„	„
Rohrschilf	0.20	„	„
Besenpfriemen	0.15	„	„
Lärchennadelstreu . . .	0.15	„	„
Haidekraut	0.14	„	„
Kiefernadelstreu	0.12	„	„
Abgestorb. dürres Kiefernastholz (Leseholz) . .	0.03	„	„

Während der Phosphorsäuregehalt der grünen Baumblätter dem des

Wiesenheues entspricht, ist er in den abgefallenen Blättern so weit gesunken, dass diese zum Theil noch weniger enthalten, als das Getreidestroh.

Am phosphorsäurereichsten sind die abgefallenen Buchen- und Eichenblätter und die Weisstannennadeln, welche das Getreidestroh etwas übertreffen; Fichtennadeln und Waldmoos stehen demselben gleich; den geringsten Düngerwerth haben die Kiefernadeln, die durchschnittlich nur halb so viel Phosphorsäure enthalten als das Stroh.

Nehmen wir das Gewicht einer starken zweispännigen Streufuhr zu 15 Ctr. = 750 kg an, so werden mit je einer Fuhre Streu folgende Phosphorsäuremengen dem Walde entzogen:

durch	Buchenlaub . . .	2.32 kg
„	Eichenlaub . . .	2.25 „
„	Weisstannennadeln	2.10 „
„	Fichtennadeln . .	1.72 „
„	Waldmoos . . .	1.57 „
„	Lärchennadeln . .	1.12 „
„	Kiefernadeln . .	0.90 „

In einem Jahresanfall sind pro Hektar durchschnittlich enthalten:

im	Buchenhochwald	ca. 10.5 kg	
„	Fichtenwald	„ 6.5 „	
„	Kiefernwald	„ 3.7 „	Phosphorsäure.

Unseren zahlreichen Untersuchungen zufolge unterliegt jedoch der Phosphorsäuregehalt der Waldstreusorten nach Bodenbeschaffenheit, Klima, Meereshöhe, Witterungsverhältnissen grossen Schwankungen. Die grössten Differenzen zeigte das Buchenlaub, das z. B. im Revier Kipfenberg bei Eichstätt 0.14 % Phosphorsäure enthielt, während im abgefallenen Buchenlaub bei Aschaffenburg 0.58 % gefunden wurden. Unbedeutender sind die Schwankungen in den übrigen Streusorten, am geringsten sind sie bei den Kiefernadeln, welche als Minimum 0.076 und als Maximum 0.15 % Phosphorsäure enthielten.

Wie verschieden der Phosphorsäuregehalt der Waldbodendecke an Orten von verschiedener Meereshöhe sein kann, geht ebenfalls aus unseren Untersuchungen hervor. Es fanden sich z. B. in vollkommen trockener Buchenlaubstreu als Durchschnitt mehrerer Jahrgänge:

Im Forstrevier	Meereshöhe m	Phosphorsäure %
Valepp	1040	0.17
Hohenau	810	0.18
Gefäll I.	810	0.19
Gefäll II.	810	0.20
Schernfeld	520	0.19
Rothenbuch	470	0.39
Ruppertshütten	420	0.45
Höchberg	315	0.33
Binsfeld	250	0.56
Aschaffenburg	130	0.58

Trockene Fichtennadeln enthielten:

Im Forstrevier	Meereshöhe m	Phosphorsäure %
Königssee	1110	0.13
Oberammergau	935	0.18
Krün	893	0.17
Hohenau	810	0.18
Ramsau	750	0.16
Unkenthal	730	0.19
Tüssenhausen	670	0.23
Bischofsgrün	650	0.24
Rothenkirchen	585	0.27
Altenbuch	550	0.32
Wallenfels	490	0.38

R. Weber gelangte bei Untersuchungen der Lärchennadeln, die Mitte Oktober gesammelt wurden, zu ähnlichen Resultaten. Er fand, dass in 100 Thln. wasserfreier Nadeln enthalten waren:

Im Forstrevier	St. Zeno	1068 m	Meereshöhe	0.34 %	P_2O_5
„ „	Schönau	735 m	„	0.38 %	„
„ „	Rothenbuch	476 m	„	0.88 %	„
„ „	Aschaffenburg	117 m	„	0.72 %	„

Im grossen Durchschnitt ist somit der Phosphorsäuregehalt der Waldstreu in Hochlagen (im Gebirge) geringer als in Tieflagen; auf die Grösse der Differenz hat aber auch die Bodenbeschaffenheit grossen Einfluss.

Schon früher (S. 731) wurde nachgewiesen, dass auch der Aschengehalt der Streumaterialien in Hochlagen im Allgemeinen geringer ist als an tief gelegenen Orten. Demnach hat die Waldstreu im Hochgebirge durchschnittlich einen geringeren Düngerwerth als in Tieflagen.

Verschieden von den abgefallenen Blättern verhalten sich die grünen Blätter in Hochlagen. R. Weber sammelte von 11 verschiedenen Standorten die Blätter gleichalteriger Buchen und fand, dass das Aschenprocent in den Lagen über 1000 m Meereshöhe ebenfalls ein bedeutend niedrigeres war als bei Buchenlaub aus den Tieflagen, dagegen zeichnete sich die Asche der Blätter aus Hochlagen durch einen viel höheren Procentgehalt an Kali, Phosphorsäure und Schwefelsäure, aber durch einen bedeutend geringeren Gehalt an Kalk und Kieselsäure aus, als jene aus tieferen Standorten.[1]) Bei der kurzen Vegetationsdauer in Hochlagen verhalten sich die Blätter analog den jungen Blättern in Tieflagen. Bemerkenswerth ist noch, dass in allen Aschen einem hohen Kalkgehalt durchgängig ein niedriger Procentgehalt an Kieselsäure und umgekehrt einem hohen Kieselsäurereiche ein niedriger Kalkgehalt entspricht — abermals ein Beweis, dass sich diese beiden Körper als Inkrustationsmittel der Membranen gegenseitig vertreten können.

Phosphorsäuregehalt der Düngemittel.

Es ist uns aus Früherem bekannt, dass ein einzelner Nährstoff der Pflanze nichts nützt,

[1]) Forst- u. Jagdztg. 1875, S. 221.

sondern dass er nur im Vereine mit allen übrigen wirksam sein kann. Ist daher im Boden irgend ein unentbehrlicher Körper, z. B. Phosphorsäure, in ungenügender Menge vorhanden, so wird die Entwickelung der Pflanze geschädigt, auch wenn sie noch so viel Kali, Kalk und andere Nährmittel vorfindet. Eine Vermehrung irgend eines bereits in hinreichender Menge im Boden zur Disposition stehenden Nährstoffes durch Düngung hat daher keinen Erfolg, nur durch eine Vermehrung des in ungenügender Menge (im Minimum) vorhandenen Nährstoffs kann die Produktion an Pflanzenmasse, also der Ertrag erhöht werden. Ist in einem Boden neben Phosphorsäure zuzleich Mangel an einem oder mehreren anderen Nährstoffen, z. B. an Stickstoff, an Kali etc., so würde eine einseitige Zufuhr von phosphorsäurereichen Materialien keinen Erfolg haben, in solchen Fällen kann eine Düngung nur bei gleichzeitiger Vermehrung der Phosphorsäure, der Stickstoffnahrung, des Kali's etc. von entsprechender Wirkung sein, vorausgesetzt, dass es nicht an genügender Feuchtigkeit und Wärme oder am erforderlichen Sonnenlicht fehlt.

Da nun die Phosphorsäure immer zu den in geringster Menge im Boden vorhandenen mineralischen Nährstoffen gehört, alle Kulturpflanzen aber verhältnissmässig grosse Ansprüche an diesen Nährstoff machen und durch Verkauf von Getreide und Vieh weit mehr Phosphorsäure als Kali ausgeführt wird, so ist begreiflich, dass Mangel an Phosphorsäure häufig die alleinige Ursache oder wenigstens Mitursache der Unfruchtbarkeit unserer Felder ist. Dadurch erklärt sich, warum phosphorsäurereiche Düngemittel für die Erhaltung und Wiederherstellung der Fruchtbarkeit der Felder den grössten Werth haben und fast jeder Ackerboden für eine Zufuhr derselben sich sehr dankbar erweist. Es werden dadurch die Ernten, besonders die Körner-, Rüben-, Kartoffel- und Futtererträge nicht nur bedeutend grösser, sondern gewinnen in den meisten Fällen zugleich an Qualität, das Getreide wird schwerer, die Kartoffeln stärkemehlreicher, die Futtergewächse eiweissreicher u. s. w. Auf die Ersatzleistung und Erhöhung der Phosphorsäure im Boden kann daher der Landwirth nie genug Aufmerksamkeit verwenden. Es stehen demselben zu diesem Behufe verschiedene Düngungsmittel zu Gebote.

Obenan stehen:

Möglichst feines Knochenmehl	mit	20—25 %	Phosphorsäure,
Bakerguano (von den Baker-Inseln) . .	mit	34.8 %	„
Sombreroguano (Phosphorit von der Insel Sombrero)	mit	35 %	„
Phosphorit (von Nassau etc.)	mit	24 %	„
Koprolithen (Exkremente urweltlicher Thiere)	mit	26 %	„

Diese werthvollen Düngemittel werden am besten mit Schwefelsäure aufgeschlossen als sog. Superphosphate zugleich mit Stalldünger angewandt. An diese schliessen sich an:

Peruguano	mit	13.0	%	Phosphorsäure,
Stallmist, frisch	mit	0.21	%	„
„ mässig verrottet . .	mit	0.26	%	„
Menschl. feste Exkremente, frisch	mit	1.09	%	„
Asche von Laubholz	mit	6.5	%	„
„ „ Nadelholz	mit	4.5	%	„
Ausgelaugte Holzasche [1]) . .	mit	6.0	%	„

Wiesen, welche künstlich bewässert werden können oder Ueberschwemmungen ausgesetzt sind, erhalten durch den Schlamm der Flüsse Phosphorsäure und Kali zugeführt.

Die Wichtigkeit der Knochendüngung ist für Jedermann einleuchtend, wenn man erwägt, dass in 5 kg Knochenmehl mindestens so viel Phosphorsäure enthalten ist, als in der Trockensubstanz von 100 kg Getreidekörnern. Um die gleiche Menge Phosphorsäure durch frischen Stallmist zu ersetzen, würde man 500 kg nothwendig haben. Wird ein Hektar Boden alle 3 Jahre mit 40 000 kg frischem Stallmist gedüngt, so erhält er damit 84 kg Phosphorsäure, wonach auf das Jahr 28 kg kommen.[2]) Diese Quantität würde als Ersatz dienen können für die durch eine mittlere Getreideernte entzogene Phosphorsäure.

Da viele Nutzpflanzen noch mehr Phosphorsäure beanspruchen als die Cerealien, einzelne sogar fast die doppelte Menge, so folgt daraus, dass grosse Quantitäten Stallmist nothwendig sind, um vollen Ersatz für die durch die Kultur entzogene Phosphorsäure zu geben. Berücksichtigen wir aber, dass der Stallmist nur jene Phosphorsäuremengen enthalten kann, welche im Futter der Thiere zugegen waren, dass dagegen jene Quantitäten, welche im verkauften Getreide, in der verkauften Milch und Wolle, im verkauften Jung- und Grossvieh, Mastvieh u. s. w. sich befinden, ausgeführt werden und im Stallmist fehlen, der auf einem Gute gesammelt wird, so kann bei der gewöhnlichen Bewirthschaftung der Güter der Stallmist allein auf die Dauer nicht ausreichen, um sämmtliche entzogene Phosphorsäure dem Boden wieder zurückzugeben. Stallmistwirthschaft allein muss daher mit der Zeit eine Abnahme und Erschöpfung des Bodens an Phosphorsäure be-

---

[1]) Steinkohlenasche enthält nur 0.75—1.5 % Phosphorsäure,

[2]) Bei einem mittleren Gehalt von 0.52 % Kali kommen mit obigen 40 000 kg frischem Stallmist 208 kg Kali auf das Feld, also pro Jahr rund 70 kg.

dingen. In der That ist statistisch nachgewiesen, dass manche ehemals fruchtbare Provinzen jetzt schon weniger ernten als früher. Sollen nachhaltig möglichst hohe Erträgnisse erzielt werden, so ist man gezwungen, neben dem Stallmist als Beidünger zeitweise phosphorsäurereiche Stoffe (Knochenmehl, Superphosphate) zu benutzen, welche jetzt kaum die Hälfte kosten wie früher. Es lässt sich durch Ankauf von Beidünger zugleich an Stallmist sparen, denn bei einer Zugabe von 100 kg (= 2 Ctr.) Superphosphat zu halbstarker Stalldüngung wie seither kann man die doppelt grosse Fläche jährlich düngen und dabei viel mehr ernten.

Eine Düngung mit Phosphaten allein kann aber nur dann von Wirkung sein, wenn alle anderen Nährmittel, vor Allem die erforderlichen Mengen an Stickstoffnahrung vorhanden sind. Da diese oft fehlen, so wirken die Phosphate in der Regel sicherer bei gleichzeitiger Anwendung von stickstoffhaltigen, ammoniakbildenden Stoffen (Stallmist, thierischen Abfällen aller Art) oder von solchen Düngemitteln, die reich an Ammoniak- oder salpetersauren Salzen sind (Guano, Chilisalpeter). Auf kaliarmen Böden ist noch eine Beigabe von Stassfurter Kalisalzen oder von Holzasche nothwendig.

Die menschlichen Exkremente enthalten durchschnittlich 5 mal mehr Phosphorsäure als der frische Stallmist, zugleich sind sie viel reicher an Kalisalzen und an Stickstoffnahrung (ammoniakbildenden Stoffen) und haben daher einen weit grösseren Düngerwerth als dieser. Trotzdem wird auf die Erhaltung und Verwendung derselben noch oft genug sehr wenig Werth gelegt, ja man hat schon begonnen, diese höchst werthvollen düngenden Städteauswürfe durch Kanalisation den Flüssen und dem Meere zuzuführen und sie so der Bodenkultur gänzlich zu entziehen. Wenn wir bedenken, dass die in den festen und flüssigen Exkrementen enthaltenen mineralischen Pflanzennährstoffe (Kalisalze, Phosphate, Kalk- und Magnesiasalze) vom Ackerboden stammen und früher Bestandtheile desselben waren, dass auch die ammoniakbildenden stickstoffhaltigen Stoffe der Exkremente in den Pflanzen auf Kosten von Ammoniak- oder salpetersauren Salzen des Bodens gebildet wurden, so leuchtet ein, welcher enorme Verlust an Pflanzennährstoffen durch diese Art der Cloakenabfuhr veranlasst wird. Nichts würde zur allmählichen Verarmung und Erschöpfung des Kulturbodens an Pflanzennährstoffen, zumal an Phosphaten mehr beitragen, als eine allgemeine Einführung dieser Beseitigungs-Methode von Städte-Auswürfen. Wir könnten in dieser Beziehung viel von den Japanesern lernen, die seit Jahrtausenden nur Menschenexkremente zum Düngen benutzen, auf die Erhaltung derselben die grösste Sorgfalt verwenden und keine Frucht ohne

Dünger bauen. Dafür steht aber auch dort die Bodenkultur auf hoher Stufe und die Erträgnisse sind weiter grösser als bei uns.[1])

g. Schwefelsäure, SO_3.

Vorkommen in den Pflanzen. Schwefelsäure, resp. schwefelsaure Salze gehören mit Natrium-, Eisen- und Chlorverbindungen zu jenen Mineralstoffen, welche in den Pflanzen in der Regel nur in sehr geringer Menge vorkommen, aber in allen Pflanzenaschen nachgewiesen werden können. Ein beträchtlicher Theil der Schwefelsäure in den Aschen, namentlich jene, die an Kali gebunden ist, stammt von dem Schwefel, der einen konstituirenden Bestandtheil der Eiweisskörper bildet (S. 616) und bei der Verbrennung pflanzlicher und thierischer Stoffe durch Oxydation in Schwefelsäure verwandelt wird, die mit Kali verbunden in den Aschen zurückbleibt.

Schwefelsaure Salze finden sich aber auch in allen Pflanzensäften gelöst, jedoch stets in viel geringerer Menge als Phosphate.

Die Erzeugnisse des Ackerfeldes sind reicher an schwefelsauren Salzen als die Forstprodukte. Am meisten enthalten die Futtergewächse, doch selbst diese sind verhältnissmässig arm daran, denn der Schwefelsäuregehalt der Trockensubstanz beträgt im Mittel:

Im Wiesenheu	0.36 %
„ Rothklee	0.22 %
in Luzerne	0.42 %
„ Esparsette	0.17 %
„ Kartoffelknollen . . .	0.25 %
„ Kartoffelkraut . . .	0.54 %
„ Zuckerrübe	0.16 %
„ Zuckerrübenblättern .	0.78 %
im Getreidestroh . . .	0.15 %

Noch viel ärmer an Schwefelsäure sind die Forstprodukte, denn im Mittel enthält die Trockensubstanz von

Stammholz nur	0.025 %
Stammrinde	0.030 %
Stärkeren Aesten	0.036 %
Schwächeren Aesten	0.040 %
Blättern	0.15 %

[1]) Stallmist fehlt in Japan, weil Viehzucht nicht betrieben wird, denn die Religion verbietet den Anhängern der beiden Hauptsekten, den Sintoisten sowohl als den Buddhaisten, Fleisch und alles, was vom Thiere kommt (Milch, Butter, Käse) zu essen (Japanesische Landwirthschaft von H. Maron in Liebig's Agrikulturchemie, S. 495).

Je jünger die Bäume sind, desto grösser ist ihr Schwefelsäuregehalt. Die grösste Anhäufung von Schwefelsäure resp. schwefelsauren Salzen findet in den Blättern der Bäume statt, dann folgt die Rinde und am ärmsten daran ist das Holz. Die Schwefelsäure gehört aber zu jenen Mineralstoffen, deren Menge in den Blättern vom Frühling bis zum Herbst abnimmt. Diese Verminderung erklärt sich wohl zum grössten Theile dadurch, dass mit dem Aelterwerden der blattartigen Organe auch eine Abnahme der Eiweisskörper verbunden ist, die, wie oben erwähnt, beim Verbrennen Schwefelsäure erzeugen.

In einer 100jährigen Fichte vertheilte sich nach **Schröder** die gesammte Schwefelsäuremenge auf die einzelnen Theile in folgender Weise:

Auf das Stammholz kamen	9.4 %
„ „ Gipfelstück desselben	0.7 %
„ die Stammrinde	20.3 %
„ „ Rinde des Gipfelstückes . . .	1.5 %
„ „ Aeste über 1 cm Durchmesser .	4.3 %
„ „ „ unter 1 cm „ .	11.4 %
„ „ Nadeln	52.4 %

Bedeutung der schwefelsauren Salze für das Pflanzenleben. Schwefelsaure Salze stehen wie die Phosphate in engster Beziehung zum Leben und zum Wachsthum aller höheren grünen Pflanzen, denn sie liefern den Schwefel zur Bildung der Eiweissstoffe, deren Bedeutung für den pflanzlichen und thierischen Organismus uns schon von früher bekannt ist.[1]) Ausserdem sind schwefelsaure Salze bei der Bildung gewisser schwefelhaltiger ätherischer Oele betheiligt, die weit reicher an Schwefel sind, als die Eiweisskörper, sich durch ihren stechenden und durchdringenden Geruch von allen anderen organischen Verbindungen unterscheiden und neben Eiweissstoffen in den Zwiebeln, im Senfsamen, Meerrettig, Knoblauch, Löffelkraut und anderen Cruciferen vorkommen (S. 475). Der Schwefel dieser Pflanzenbestandtheile stammt ebenfalls von den schwefelsauren Salzen, welche durch die Wurzeln aus dem Boden aufgenommen werden.

Die Pflanzen enthalten aber mehr schwefelsaure Salze, als sie zur Bildung ihrer schwefelhaltigen Bestandtheile bedürfen; ob und welchen Antheil Sulfate noch bei anderen physiologischen Vorgängen im pflanzlichen Organismus nehmen, ist bis jetzt noch unbekannt.

Nach dem Vorausgegangenen ist es klar, dass bei gänzlichem Ausschluss von schwefelsauren Salzen die Pflanze nicht im Stande ist, ihre

[1]) Der Schwefelgehalt der Eiweisskörper gibt sich schon dadurch zu erkennen, dass sie beim Faulen Schwefelwasserstoffgas entwickeln.

schwefelhaltigen Bestandtheile, vor allem die Eiweisskörper, zu erzeugen. Da aber die letzteren in keiner Pflanze und in keinem Pflanzentheil, ja in keiner lebenden Pflanzenzelle fehlen, so ergibt sich von selbst, dass zur Entwickelung aller höheren grünen Pflanzen eine gewisse Menge schwefelsaurer Salze unentbehrlich ist.

In der That führten auch alle Vegetationsversuche zu dem Resultate, dass ohne Mitwirkung dieses Mineralstoffes die Pflanzen es eben so wenig zu einer erheblichen Produktion von organischer Substanz bringen, als bei Ausschluss von Phosphaten.

Der Bedarf der Kulturgewächse an schwefelsauren Salzen ist aber viel geringer als der an Phosphaten; noch geringere Ansprüche als die Ackergewächse machen die Waldbäume. In den meisten Fällen gehören aber auch Sulfate zu den in geringster Menge im Boden enthaltenen Nährstoffen.

Aeusserst arm an Schwefelsäure sind auch die Streumaterialien, welche im Mittel enthalten:

Buchenlaubstreu . . .	0.11 %
Eichenlaubstreu . . .	0.19 %
Fichtennadelstreu . . .	0.07 %
Lärchennadelstreu . . .	0.06 %
Kiefernadelstreu . . .	0.05 %
Waldmoos	0.14 %

Die Waldbäume bedürfen zu ihrer Entwickelung so wenig Schwefelsäure (2—4 kg pro Jahr und Hektar, für die jährliche Holzproduktion nur 0.2—1 kg), dass sie ohne Zweifel in jedem Boden genügende Quantitäten vorfinden (S. 750).

Beim Anbau von Futtergewächsen, insbesondere bei Klee, Esparsette, Luzerne wendet man bekanntlich schon seit langer Zeit Gypsmehl (Calciumsulfat) als Düngemittel an Die in vielen Fällen beobachtete Steigerung der Kleeerträge beruht theils auf einer direkten, theils einer indirekten Wirkung desselben. Direkt wirkt der Gyps durch seinen Gehalt an Schwefelsäure auf allen Bodenarten, die arm an schwefelsauren Salzen sind, aber die anderen Nährstoffe in hinreichender Menge enthalten. In solchen Fällen erhöht er nicht nur den Ertrag, sondern auch die Qualität des Klees, indem er eine reichlichere Bildung von Eiweissstoffen oder blutbildenden Bestandtheilen veranlässt. Auf kalkarmen Böden wirkt Gyps auch durch seinen Kalkgehalt günstig auf das Pflanzenwachsthum ein. Die Hauptwirkung desselben ist aber eine indirekte, die darin besteht, dass er bei genügender Bodenfeuchtigkeit sämmtliche mineralische Nahrungsmittel leichter lösbar macht und in aufnehmbaren Zustand umwandelt. Durch seine Vermittelung werden den Kleepflanzen sämmtliche nothwendigen Bodensalze in reichlicherer Menge zur Disposition gestellt. Selbstverständlich kann Gyps diese günstige Wirkung nur dann ausüben, wenn im Boden alle mineralischen Pflanzennährstoffe enthalten sind. Auf einem mageren, an Pflanzennährstoffen armen oder auf bereits erschöpftem Felde ist von einer Gypsdüngung in keiner Weise eine Wirkung zu erwarten. Enthält der Boden einen oder mehrere

Nährstoffe nicht in der erforderlichen Menge, so hat die Gypsdüngung nur dann Erfolg, wenn dem betreffenden Boden gleichzeitig die fehlenden Nährstoffe zugeführt werden. Man sollte Gyps deshalb nur auf solchen Bodenarten anwenden, die sämmtliche Pflanzennährstoffe in hinreichender Menge enthalten. Da gelöster Gyps leicht bis zu den tiefsten Wurzelspitzen in den Untergrund gelangen kann, so übt er auch dort seine Wirkung aus. Hieraus erklärt sich, warum er vor Allen für die tiefwurzelnden Leguminosen verwendet wird.

h. Kieselsäure oder Kieselerde, SiO_2.

Vorkommen im Pflanzenreiche. Die Kieselsäure ist nach dem Sauerstoff der verbreitetste Körper auf der Erde; sie bildet einen wesentlichen Bestandtheil fast aller Gebirgsarten, findet sich im freien Zustande (als Sand) und mit Leichtmetallen verbunden (in Form von Silikaten) in allen Bodenarten, kommt auch im löslichen Zustande im Boden vor, wird vom eindringenden Regenwasser aufgelöst und den Quellen zugeführt oder von den Wurzeln der Pflanzen aufgenommen. Es kann daher nicht auffallend sein, dass Kieselsäure in allen höheren Pflanzen vorkommt und einen Bestandtheil der Pflanzenaschen bildet. Die Asche vieler Pflanzen besteht sogar zum grössten Theile daraus.[1]) Solche Pflanzen, in deren Aschen Kieselsäure vorwaltet, bezeichnet man auch als Kieselpflanzen. Es gehören dazu die Getreidearten und alle anderen Pflanzen aus der Familie der Gräser, dann die Schachtelhalme und Schilfarten.

Bezeichnend für das Vorkommen der Kieselsäure in den Pflanzen ist, dass sie sich nicht wie Phosphorsäure und Kali im Safte der jugendlichen Zellen, überhaupt nicht in jungen, in lebhaftem Wachsthum begriffenen Organen, sondern stets nur in den älteren, dem Stoffwechsel ferner stehenden Theilen in grösserer Menge anhäuft. Sie findet sich aber auch in diesem Falle nicht im Innern der Zellen gelöst, sondern ist zwischen die Moleküle der Zellhaut in unlöslicher Form eingelagert und mit der Substanz derselben so innig und fest verbunden, dass sie daraus selbst durch Lösungsmittel nicht entfernt werden kann.[2]) Bisweilen kommt sie in absterbenden Zellen auch als Auskleidung der Zellhöhlung oder als rundliche Concretionen (Kieselkörner) im Zellinhalte vor.

Eine besondere Eigenthümlichkeit des Pflanzenkörpers ist, dass grössere Einlagerungen von Kieselsäure vorzugsweise in den Wänden der Oberhautzellen (Epidermis), also in den der Oberfläche der Pflanzen zunächst liegenden Schichten sich finden und so eine Art von schützendem Panzer bilden.

---

[1]) Die Kieselsäure lässt sich in den Aschen der Pflanzen leicht nachweisen, da sie nach der Behandlung derselben mit verdünnter Salzsäure zurückbleibt.

[2]) Möglicherweise ist Kieselsäure oder Silicium mit der organischen Substanz des Zellstoffs auch chemisch verbunden.

Zahlreiche Untersuchungen haben ergeben, dass zwar nicht alle Oberhäute von Pflanzentheilen kieselsäurereiche Aschen liefern, dass aber sehr häufig die an der Peripherie der Pflanzen liegenden Membranen: die Epidermis der Blätter, Halme und Stengel, die äussersten Rindenschichten, dann solche Gewebe, die zum Schutz anderer Organe dienen, wie die Spelzen und Grannen der Getreidearten, die Samenschalen Aschen geben, die sich durch grossen Gehalt an Kieselsäure auszeichnen, während die Asche der Zellwände im Innern der Pflanzen vorherrschend aus kohlensaurem Kalk besteht und in der Regel arm an Kieselsäure ist.[1])

Man findet sowohl unter den Kryptogamen als unter den Phanerogamen viele Pflanzen oder Pflanzentheile, deren Asche vorwiegend aus Kieselsäure besteht. Von den niedersten chlorophyllhaltigen Pflanzen sind am reichsten an Kieselsäure jene mikroskopisch kleinen einzelligen Algen, welche als Diatomeen bekannt sind, sich durch sehr mannigfaltige Formen auszeichnen und in fast allen süssen und salzigen Gewässern, namentlich in Sümpfen vorkommen. In den Zellwandungen dieser Algen ist so viel Kieselsäure eingelagert, dass die Zellen nach dem Einäschern ein Aschenskelet zurücklassen, das fast ganz aus Kieselsäure besteht und unter dem Mikroskop noch vollkommen die Form der Zellen zeigt.[2])

Höhere Pflanzen enthalten oft sehr viel Kieselsäure in der Oberhaut der Blätter oder Stengel abgelagert. Durch besonderen Reichthum an Kieselsäure zeichnen sich aus: die Gräser, welche in den Blattscheiden, Blättern und Spelzen viel mehr Kieselsäure ablagern als in den Halmen und Stengeln; die Binsen, Riedgräser und Schilfarten, das Bambusrohr,

---

[1]) Auch im Thierreiche zeigt die Kieselsäure Neigung, sich in grösserer Menge in den äusseren Theilen des Körpers abzulagern; wir finden sie in den Federn der Vögel (oft gegen 40 % der Asche), dann in den Haaren und in den Flügeldecken der Insekten. Im Blute der Thiere und in den übrigen Geweben kommt sie nur spurenweise vor.

[2]) Früher hielt man diese einzolligen Algen für Thiere und ihre Kieselhüllen sind von Ehrenberg als „Kieselpanzer" von Infusorien beschrieben worden. Da sich diese Organismen durch Theilung in ganz ungeheurer Menge vermehren, so sammeln sich die mikroskopisch kleinen Kieselskelete derselben nicht selten in Lagern von mehreren Fuss Dicke an und bilden ganze Erdschichten, wie z. B. der Polierschiefer von Bilin in Böhmen, der Tripel und der sogenannte Kieselguhr, auch Infusorienerde genannt. Alle diese Mineralien bestehen im Wesentlichen aus Kieselhüllen der Diatomeen, d. h. aus, mit Kieselsäure imprägnirter Cellulose. Die Infusorienerde bildet ein weisses, graues oder hellgrünes staubartiges, feuerfestes Pulver, fühlt sich mager an, ist ein sehr schlechter Wärmeleiter, besitzt ein sehr geringes specifisches Gewicht (0.3) und zeichnet sich wegen ihrer sehr porösen Beschaffenheit durch grosses Aufsaugungsvermögen aus, weshalb sie sich zur Dynamitfabrikation so vorzüglich eignet (S. 142). Sie kommt oft in beträchtlichen Lagern vor und findet sich am reinsten am Südrande der Lüneburger Haide, von unreinerer Qualität in Böhmen (bei Franzensbad), Schlesien, Hessen, Italien, Ungarn, Schweden u. s. w.

spanische Rohr und die Schachtelhalme (Equisetaceen), bei welchen die Oberhaut der Stengel so stark mit Kieselsäure inkrustirt ist, dass manche Arten wegen der dadurch bedingten Härte zum Glattschleifen und Poliren von Holz oder als „Zinnkraut" (Eq. arvense) zum Putzen und Poliren des Zinnes benutzt werden. Reich an Kieselsäure ist auch das Haidekraut (Calluna vulgaris).

In der Asche der Schachtelhalme finden sich 66—97 % Kieselsäure, in der Strohasche 50—70 %, in der Asche der Spelzen und Grannen der Getreidearten über 80 %, in der Asche von Rohrschilf 60 %, in der von Binsen und Simsen 20—50 %, in der Asche von Haidekraut 30—48 % u. s. w.

H. v. Mohl[1]) und Prof. Wicke[2]) in Göttingen untersuchten noch viele andere Pflanzen auf ihren Kieselsäuregehalt und fanden unter Anderem, dass namentlich die Haare auf den Blättern meistens sehr stark verkieselt sind, wie z. B. bei den Brennnesseln, beim Hanf, beim Maulbeerbaum, bei der gemeinen Ulme, beim Hopfen und anderen rauhblätterigen Pflanzen. Aeschert man die Blätter von Brennnesseln ein, zieht aus der Asche die löslichen Mineralstoffe mit verdünnter Salzsäure aus, so bleibt ein vollständiges Kieselskelet übrig.

Stark verkieselte Membranen besitzen meist einen hohen Grad von Härte und Sprödigkeit. So die harte, spröde, leicht abbrechende Spitze der Haare von Brennnesseln[3]); die Epidermis des spanischen Rohres, welche so hart ist, dass sie am Stahle Funken gibt; die Membranen der Diatomeen, welche als Pulver zum Poliren verwendet werden können; die Epidermis der Schachtelhalme; die Epidermis der Blätter vieler Gräser, an welchen sich die Kinder oft schneiden u. s. w. Der grosse Kieselsäuregehalt des Wiesengrases ist auch die Ursache, warum beim Mähen die Sensen so bald stumpf werden.[4])

---

[1]) Botan Ztg. 1861, No. 30—32 u. No. 49.

[2]) Chem. Centralbl. 1861, S. 157 und 1862, S. 150.

[3]) Das Brennen und Jucken beim Berühren der Nesseln wird dadurch hervorgebracht, dass die sehr harte und spröde Spitze der Haare in die Haut eindringt und in der Wunde abbricht, so dass dann der in diesen Organen enthaltene scharfe Saft (Ameisensäure) in die verwundete Stelle sich ergiesst.

[4]) Die früher allgemein verbreitete Ansicht, dass die Kieselsäure den Getreidehalmen die Festigkeit ertheile, ist vollständig unbegründet, denn es lassen sich mit Hülfe der Wasserkultur auch bei gänzlichem Ausschluss von Kieselsäure ganz normal gebildete Getreidehalme ziehen, deren Asche nicht ein Procent Kieselsäure enthält. Die Festigkeit der Halme hängt einzig und allein von dem Verholzungsgrad der Strohsubstanz und dieser von der stärkeren oder schwächeren Einwirkung des Sonnenlichtes ab. Auch bei grossem Reichthum der Getreidehalme an Kieselsäure können sie geringe Festigkeit besitzen und Neigung zum Lagern haben. Vergl. über die Ursache der Bildung von Lagergetreide S. 176.

Bedeutung der Kieselsäure für das Pflanzenleben.

Wegen ihres constanten und oft reichlichen Vorkommens in den Pflanzenaschen rechnete man früher die Kieselsäure zu den unentbehrlichsten Pflanzennahrungsstoffen; seitdem aber durch Vegetationsversuche in wässerigen Lösungen experimentell nachgewiesen wurde, dass Mais, Weizen, Gerste, Hafer [1]) und andere sehr kieselsäurereiche Organe, wie die Früchte von Lithospermum arvense [2]) ohne Mitwirkung von Kieselsäure zur normalen Entwickelung und zur völligen Reife gelangen, weiss man, dass dieser Mineralstoff an der Bildung von organischen Pflanzenbestandtheilen, wie Stärke, Zucker, Eiweissstoffen u. s. w. sich nicht betheiligt, also an den chemischen Vorgängen der Assimilation keinen Antheil nimmt. Er kann deshalb nicht als ein echter Nährstoff in demselben Sinne wie das Kali, die Phosphorsäure u. s. w. betrachtet werden, sondern wird von den Pflanzen nur als Einlagerungssubstanz der Zellmembranen, vorzugsweise der Epidermiszellen verwendet. In dieser Funktion als Inkrustationsmaterial wird sie Kieselsäure aber sehr häufig wenigstens theilweise durch Kalk vertreten (S. 787). Einem hohen Procentgehalt der Pflanzenaschen an Kieselsäure entspricht immer ein niedriger an Kalk, und umgekehrt.

Jeder Pflanzentheil ist in der Jugend sehr arm an Kieselsäure; je älter derselbe wird, desto grösser wird der Procentsatz an Kieselsäure (oder Kalk). Je mehr sich die Blätter und Stengel dem Ende ihres Wachsthums nähern (wobei sich ihr Gehalt an löslichen Kohlenhydraten und Eiweissstoffen vermindert und ihr Cellulosegehalt vermehrt), desto reicher werden die Zellwände an eingelagerter Kieselsäure und Kalk, oder an beiden Stoffen zugleich. Grössere Mengen von Kieselsäure hat man daher vorzugsweise in den älteren Blättern und Stengeln, dann im älteren äusseren Theile der Baumrinden zu suchen. In geringer Menge findet sich aber Kieselsäure neben Kalk auch in den Zellwänden aller übrigen älteren Pflanzengewebe.

Wenn auch die Kieselsäure selbst für die Ernährung unserer kieselsäurereichsten höheren Gewächse ganz überflüssig ist, so ist man doch berechtigt, ihr als Einlagerungs- oder inkrustirende Substanz der Zellwände eine bestimmte Funktion zuzuschreiben und sie zu den nützlichen Mineralstoffen zu rechnen, die zum normalen Gedeihen der Pflanzen nothwendig sind. Stark verkieselte Zellhäute besitzen jedenfalls andere Eigenschaften als schwach verkieselte oder als solche, die frei von dieser

---

[1]) Knop, Landw. Vers.-Stat. 1862, S. 185; auch „Kreislauf der Stoffe", I. S. 221. Sachs, Handbuch der Experimental-Physiologie, S. 151.

[2]) Ausgeführt von Fr. Höhnel in Haberlandt, „Wissenschaftliche Untersuchungen auf dem Gebiete des Pflanzenbaues", 2 Bd., S. 160.

Einlagerung sind. Allem Anscheine nach sind erstere für Mycelfäden schwerer durchdringbar, als nicht oder nur schwach verkieselte Membranen, weshalb stark verkieselte Oberhautzellen wahrscheinlich einen gewissen Schutz gegen das Eindringen von Schmarotzerpilzen, von Insekten u. dergl. gewähren. v. Liebig hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass Mangel an aufnehmbarer Kieselsäure die Ursache sein könne, dass von Schmarotzern befallene Pflanzen denselben leichter unterliegen. In der That machte Knop die Wahrnehmung, dass Gräser, welche er mit kieselsäurefreien Lösungen ernährte, häufig so sehr von Brandpilzen heimgesucht wurden, dass sie trotz wiederholten Entfernens der befallenen Blätter kaum zu erhalten waren. Ebenso hat Fr. Höhnel beobachtet, dass Pflanzen von Lithospermum arvense, die ohne Kieselsäure erzogen wurden, so sehr von Blattläusen heimgesucht wurden, dass einige Exemplare zu Grunde gingen, während normal entwickelte, verkieselte Pflanzen, die zu gleicher Zeit in einem daneben stehenden Topfe kultivirt wurden, den Angriffen der Blattläuse nur in geringem Grade ausgesetzt waren und nur wenig gelitten haben. Diese Beobachtungen stimmen mit der Liebig'schen Ansicht, dass die starke Verkieselung der Pflanzen einen Schutz gegen das Befallenwerden von Schmarotzerpilzen bildet, überein.[1])

Alle Holzarten, die auf kalkreichen Böden wachsen, liefern unseren Untersuchungen zufolge Blätter, die nach ihrem Abfall im Herbste viel kieselsäureärmer, aber kalkreicher sind als solche, die von Bäumen stammen, welche auf kalkarmen Silicat- und Sandsteinböden sich befinden. Kalkreiche Waldabfälle verwesen aber schneller als kalkarme und kieselsäurereiche Pflanzengewebe.

Je jünger die Blätter und die Holzsortimente sind, desto mehr tritt die Kieselsäure im Vergleich zum Kalk zurück, desto geringer ist aber bekanntlich auch die Dauerhaftigkeit des Holzes. Es kann daher für die Haltbarkeit der Hölzer nicht gleichgiltig sein, ob bei der Inkrustation der Holzzellen sich neben Kalk mehr oder weniger Kieselsäure betheiligt.

---

[1]) Sehr wahrscheinlich fördert auch die Kieselsäure das gleichförmige und rechtzeitige Ausreifen der Pflanze und damit die vollkommene Ausbildung der Samenkörner. Man erklärt sich diese Wirkung der Kieselsäure auf die Weise, dass dieselbe, wenn sie sich nach und nach in den Blättern in grosser Menge ansammelt, die Lebensthätigkeit in diesen Organen ziemlich frühzeitig vermindert und dadurch den Pflanzensaft bestimmt, den rasch sich ausbildenden Körnern zuzuströmen und letzteren alle zu ihrer vollkommenen Ausbildung nöthigen Stoffe zuzuführen. In der That nehmen die Halmfrüchte und andere grasartigen Gewächse gerade in der Periode zwischen Blüthe und Reife die meiste Kieselsäure auf, zu einer Zeit, wo die übrigen Aschenbestandtheile in verhältnissmässig geringer Menge in die Pflanze übergehen (E. Wolff).

Dass der Kieselsäure- und Kalkgehalt im Holze nach Alter und Bodenbeschaffenheit sehr wechseln kann, lehren verschiedene Analysen. Wittstein fand z. B. in der Asche eines

220jähr.	Fichtenholzes	39.20 %	Kieselsäure	und	27.44 %	Kalkerde,
172 „	„	30.45 %	„	„	45.91 %	„
135 „	„	21.83 %	„	„	60.38 %	„

Die Ursache, warum Fichtenholz auf kalkreichem Boden erwachsen im Allgemeinen geringere Dauerhaftigkeit besitzt, als von kieselsäurereichem und kalkarmem Boden stammendes Holz, ist vermuthlich hauptsächlich darin zu suchen, dass im ersteren Falle bei der Inkrustation der Holzzellen sich viel mehr Kalk betheiligt als auf kalkarmem Boden. Für die wärmeren Lagen in der Tiefebene dürfte dies beachtenswerther sein, als für Hochlagen im Gebirge.

Kieselsäuregehalt der landwirthschaftlichen Produkte. Unter den landwirthschaftlichen Kulturgewächsen sind die Getreidearten und Wiesengräser am reichsten an Kieselsäure. Da aber alle höheren Pflanzen das Bestreben haben, die von den Wurzeln aufgenommene gelöste Kieselsäure vorzugsweise in ihren peripherischen Theilen abzulagern, so wandert bei den Cerealien, wie bei allen Pflanzen aus der Familie der Gräser, der grössere Theil der Kieselsäure vom Halm in die Blätter und in die Blattscheiden, dann in die Spelzen und Grannen, während im Halm selbst wenig Kieselsäure zurückbleibt. So enthält z. B. Phragmites communis, ein häufig vorkommendes Gras, in 100 Theilen Trockensubstanz:

in den oberen Blattscheiden	12.9 %
„ „ unteren „	10.2 %
„ „ unteren (älteren) Blättern . . .	9.9 %
„ „ oberen (jüngeren) „ . . .	8.2 %
im Stengel	3.2 %

Kieselsäure (Fittbogen). Sehr kieselsäurereich sind die Spelzen der Gräser; beim Weizen enthält die Trockensubstanz derselben im Mittel 9—12 %, beim Dinkel 7 %, in den Gerstengrannen 10 %, in den Haferspelzen 6 %. Im Getreidestroh beträgt der Kieselsäuregehalt je nach der Strohsorte 2—4 %, im Wiesenheu durchschnittlich 2, in den Tabakblättern 1.15 %. Sehr kieselsäurearm ist der Klee (0.18 %) und die Knollen- und Wurzelgewächse (Kartoffeln 0.07, Zuckerrübe 0.08, Futterrübe 0.15 %). Auch sämmtliche Samen und Früchte zeichnen sich durch sehr geringen Kieselsäuregehalt aus.

Durch eine mittlere Ernte werden dem Boden pro Hektar durchschnittlich folgende Kieselsäuremengen entzogen:

		kg
Durch	Weizen, Körner	0.90
„	„ Stroh	123.17
		123.07
„	Hafer, Körner	23.48
„	„ Stroh	115.13
		138.61
„	Roggen, Körner	0.62
„	„ Stroh	134.51
		135.13
„	Gerste, Körner	10.87
„	„ Stroh	46.41
		57.28
„	Wiesenheu	120.0
„	Tabak	84,0
„	Hülsenfrüchte	10.0
„	Kleeheu	10.0
„	Kartoffeln, Knollen	5.06
„	„ Kraut	3.81
		8.87
„	Zuckerrüben	16.0

Kieselsäuregehalt der Forstprodukte und Waldbäume. Kieselsäure kann in allen Theilen der Bäume und Sträucher nachgewiesen werden, ist aber ebenfalls in sehr ungleicher Menge vertheilt. Der grösste Theil dieses Mineralstoffes wandert bei den Bäumen in die älteren Blätter und in die Rinde. Deshalb sind die abgestorbenen Herbstblätter weitaus die kieselsäurereichsten Theile der Bäume, dann folgt die Rinde des Stammes und der Aeste, und am kieselsäurearmsten zeigt sich stets der Holzkörper, bei welchem wieder das ältere Kernholz reicher ist, als das jüngere Splintholz; das Cambium mit der Bastschichte ist in der Regel ganz frei davon oder enthält nur äusserst geringe Mengen von Kieselsäure.

Im grossen Durchschnitt findet sich in der Trockensubstanz

des Holzes	150—100jähriger Laubbäume	0.025 %	Kieselsäure,
„ „	„ Nadelbäume	0.008 „	„
der schwächeren Aeste		0.073 „	„
„ stärkeren Aeste		0.041 „	„
„ Stammrinde der	Laubbäume	0.246 „	„
„ „	„ Nadelbäume	0.020 „	„
„ grünen Blätter im	August	0.77 „	„

der grünen Nadeln im Aug. . . . . 0.42 % Kieselsäure,
„ abgestorbenen Blätter vom Novbr. 1.97 „ „

Bei den Holzsortimenten richtet sich der Kieselsäuregehalt nach dem Verhältniss der Rinde zum Holze. Je mehr Rinde im Vergleich zum Holze vorhanden ist, desto mehr nimmt der Kieselsäuregehalt zu. Deshalb sind die dünnen Zweige (Reisholz) kieselsäurereicher als die dickeren Aeste und diese enthalten wieder mehr als das Knüppel- und Scheitholz.

Auf den Kieselsäuregehalt des Stammholzes hat die Holzart, dann das Alter der Bäume und die Bodenbeschaffenheit grossen Einfluss. Das Holz der Laubbäume ist im Allgemeinen kieselsäurereicher als das der Nadelbäume. Das Buchenholz ist bedeutend reicher an Kieselsäure, als das Eichenholz, letzteres enthält aber dafür mehr Kalk. Unter den Nadelhölzern zeichnet sich das Weisstannenholz durch äusserst geringen Kieselsäuregehalt aus; Fichtenholz ist reicher an Kalk und Kieselsäure, aber viel ärmer an Kali als Tannenholz. Junges Holz ist immer kieselsäureärmer als altes.

Höchst interessant ist die starke Verkieselung der Rinde mehrerer einheimischer Bäume. Diese Thatsache wurde zuerst von Professor Wicke an der Rothbuche nachgewiesen. Durch ein sehr einfaches Verfahren kann man sich überzeugen, dass bei diesem Baume sowohl die Rinde des Stammes als der Aeste und Zweige in den obersten Schichten so stark verkieselt ist, dass der ganze Baum, wenn man so sagen darf, in einer Haut von Kieselsäure steckt. Legt man ein Stückchen einer älteren Buchenrinde auf ein Platinblech und erhitzt so lange, bis alle organische Substanz verbrannt ist, so gelingt es bei einiger Vorsicht leicht, von der Asche ein oberes, weisses Blatt abzuheben, ohne dass es auseinander fällt. Bringt man das Blättchen für sich oder nach der Behandlung mit verdünnter Salzsäure unter das Mikroskop, so sieht man wegen der starken Verkieselung das vollständig erhaltene Zellgewebe und zwar so deutlich und schön, dass man glauben sollte, man habe es hier mit der frischen Rinde zu thun. Die glatte, fast polirte Beschaffenheit der Buchenrinde hängt sehr wahrscheinlich mit diesem Ueberzuge von Kieselsäure zusammen. Da der ganze Baum gewissermassen in einem Panzer von Kieselsäure steckt, und auch alle übrigen Theile desselben reich an Kieselsäure sind, so ist ohne Zweifel darin der Grund zu suchen, warum die Rothbuche dem Eindringen der gefährlichen Pilze den meisten Widerstand entgegensetzt (S. 696).[1])

Der Ahorn, besonders Acer pseudoplatanus, verhält sich ähnlich wie

---

[1]) Auf der Stammrinde der Buche wächst häufig ein langes grünes Moos (Hypnum curvatum), das sehr viel Kieselsäure enthält und seinen Bedarf aus der Rinde bezieht.

die Rothbuche, doch scheint die Kieselsäure-Inkrustation nicht so stark zu sein, wie bei dieser. Selbst die Rinde von ganz jungen Zweigen hat bei diesem widerstandsfähigen Baume schon eine vollständige Verkieselung erfahren. Auch bei der Hainbuche, beim Maulbeerbaum und bei der Ulme liefern die äussersten Rindenschichten ausgezeichnete Präparate eines verkieselten Gewebes. Schwächere Verkieselung findet sich bei der Rinde von Eichen, edlen Kastanien, Weiden, Pappeln, Akazien, Linden und Birken. Diese zeigen unter dem Mikroskop nur strukturlose, aus Kieselsäure bestehende Blättchen von unregelmässiger Form. Bei der Rinde der Platane sind eine Menge Zellen verkieselt, aber sie bilden kein zusammenhängendes Gewebe an der Oberfläche.[1])

Beträchtlich ärmer an Kieselsäure ist die Rinde und das Holz der Nadelbäume, die bekanntlich von Parasiten viel häufiger und stärker heimgesucht werden, als die Laubbäume.

Nachstehende Beispiele dürften genügen, um die Vertheilung der Kieselsäure im Baume und den Einfluss des Alters auf den Kieselsäuregehalt zu erkennen.

In 100 Gewichtstheilen Trockensubstanz fanden sich folgende Kieselsäuremengen:

1) Bei Rothbuchen des Spessarts:		2) Bei Traubeneichen des Spessarts:[2])	
a. Im Holzkörper ohne Rinde.		a. Im Holzkörper ohne Rinde.	
10jährig	0.009	15jährig	0.005
20 „	0.017	25 „	0.009
50 „	0.017	50 „ Kern	0.025
90 „	0.017	50 „ Splint	0.010
220 „ Kern	0.003	345 „ Kern	0.011
220 „ Splint	0.005	345 „ Splint	0.012
b. In der Stammrinde.		b. In der Stammrinde.	
10jährig	0.478	15jährig	0.021
20 „	0.242	25 „	0.034
50 „	0.394	50 „ Cambium und Bast	0.000
90 „	0.689	50 „ Borke	0.078
220 „	0.512	345 „ Borke	0.011
c. In den stärkeren Aesten mit Rinde.		c. In den stärkeren Aesten mit Rinde.	
10jährig	0.067	15jährig	0.010
20 „	0.051	25 „	0.007
50 „	0.035	50 „	0.015
90 „	0.090	345 „ Holz	0.007
220 „	0.018	345 „ Rinde	0.026

[1]) Selbst die Bastfasern vieler Pflanzen, z. B. die Flachsfaser, Nesselfaser, Hanffaser geben beim Einäschern ein Kieselskelet mit vollständig erhaltenen Parenchymzellen, während die Baumwollenfaser nicht verkieselt ist. Alte Leinwand und Druckpapier hinterlassen wie die frische Faser beim Einäschern ein Kieselskelet. („Aus der Natur", 19. Bd., S. 285.)

[2]) R. Weber, Unters. über die agronomische Statik des Waldbaues, 1877, S. 9.

d. Dünne Zweige mit Knospen.		d. Dünne Zweige mit Knospen.	
10jährig	0.118	15jährig	0.033
20 „	0.152	25 „	0.052
50 „	0.219	50 „	0.030
90 „	0.187		

3) Bei einer 144jährigen Weisstanne aus dem bayr. Walde:		4) Bei einer 120jährigen Fichte aus dem bayr. Walde:[1])	
Kernholz	0.006	Kernholz	0.015
Splintholz	0.004	Splintholz	0.032
Rinde ohne Borkenschuppen	0.000	Rinde	0.025
Stammholz, entrindet	0.005	Stammholz, entrindet	0.006
Reisholz unter 7 cm Durchmesser	0.057	Reisholz	0.020
Nadeln (grüne)	0.067	Nadeln (grüne)	0.848

In je einem Festmeter Holz sind nachstehende Kieselsäuremengen enthalten:

	g		g
Im Rothbuchen-Stammholz.		**Im Eichen-Stammholz.**	
10jährig im Holzkörper	58	15jährig im Holzkörper	37
10 „ in der Rinde	430	15 „ in der Rinde	34
Sa.	488	Sa.	71
20jährig im Holzkörper	93	25jährig im Holzkörper	53
20 „ in der Rinde	131	25 „ in der Rinde	40
Sa.	224	Sa.	93
50jährig im Holzkörper	84	50jährig im Kernholze	65
50 „ in der Rinde	103	50 „ im Splintholze	21
Sa.	187	50 „ im Cambium u. Bast	00
		50 „ in der Borke	20
		Sa.	106
90jährig im Holzkörper	97	—	
90 „ in der Rinde	290	—	
Sa.	387		
220jährig im Kernholze	14	345jährig im Kernholze	49
220 „ im Splintholze	4	345 „ im Splintholze	5
220 „ in der Rinde	199	345 „ im Cambium und Bast	1
Sa.	217	345 „ in der Borke	3
		Sa.	58
Im Rothbuchen-Ast- und Reisholz.		**Im Eichen-Ast- und Reisholz.**	
10jährig in dünnen Zweigen	409	15jährig in dünnen Zweigchen	75
10 „ in stärkeren Zweigen	201	15 „ in stärkeren Zweigchen	46
Sa.	610	Sa.	121
20jährig in dünnen Zweigen	430	25jährig in dünnen Zweigchen	73
20 „ in stärkeren Zweigen	182	24 „ in stärkeren Zweigchen	28
Sa.	612	Sa.	101

[1]) R. Weber, Forst- u. Jagdztg. 1881, S. 4. — Vergl. ausserdem J. Schröder, Forstchemische Untersuchungen, 1878, Heft I., S. 20.

50jährig	in schwächeren Zweigen	291	
50 „	in stärkeren Zweigen .	161	
	Sa.	452	
90jährig	in Zweigspitzen m. Knospen	204	
90 „	in starken Aesten . . .	428	
	Sa.	632	
220jährig	in Zweigspitzen mit Knospen	191	
220 „	in starken Aesten . . .	89	
	Sa.	280	

50jährig	in schwächeren Zweigen	46	
50 „	in stärkeren Aesten .	89	
	Sa.	135	
	—		
	—		
345jährig	in Zweigspitzen . . .	40	
345 „	in starkem Astholz ohne Rinde	28	
345 „	in der Rinde der Aeste	49	
	Sa.	117	

Im Birken-Stammholz.

50jährig	(Tharand)	148

Im Birken-Reisholz (Astwellen).

50jährig	. . . . .	231

Im Weisstannen-Stammholz.

144jährig	(bayer. Wald)	19
150 „	(bayer. Alpen)	7
90 „	(Tharand)	41

Im Weisstannen-Reisholz (Astwellen).

144jährig	. . . . .	389
90 „	. . . . .	968

Im Fichten-Stammholz.

100jährig	(Tharand)	95
120 „	(bayer. Wald)	80
150 „	(bayer. Alpen)	17

Im Fichten-Reisholz (Astwellen).

100jährig	. . . . .	3905
120 „	. . . . .	1265

Im Lärchen-Stammholz.

45jährig	. . . . .	61

—

Im Kiefern-Stammholz . .	33	**Im Kiefern-Reisholz** . . .	286

Wir sehen, dass der absolute Kieselsäuregehalt im Holze, in der Rinde und im Reis- und Astholz mit höherem Alter wächst und im Allgemeinen sein Maximum zwischen 90 und 100 Jahren erreicht, von wo an wieder ein allmähliches Sinken beginnt. Erfahrungsgemäss fällt bekanntlich auch die grösste Dauerhaftigkeit des Holzes in diese Altersklassen. Je jünger ein Holzsortiment ist, desto mehr Kieselsäure ist durch Kalk vertreten. Jedenfalls verdient dieser Gegenstand unsere weitere Beachtung im hohen Grade, denn sollte es sich bestätigen, dass die stärkere oder schwächere Verkieselung der Holzzellen in einer gewissen Beziehung zur Dauerhaftigkeit der Holzsorten steht, so könnte Holz am besten durch Imprägniren mit Kieselsäure konservirt werden. Die bekannte Erfahrung, dass das zu Wasserbauten verwendete Holz mit der Zeit steinhart wird, erklärt sich jedenfalls dadurch, dass durch das fliessende Wasser allmählich gelöste Kieselsäure in das Innere desselben geführt wird, welche zur Inkrustation der Holzzellen dient.[1]) Im vorigen Jahrhundert fand man Eichenpfähle einer

[1]) Die Natur macht von diesem Conservirungsmittel im grossartigsten Massstabe Ge-

römischen Brücke, welche einst Kaiser Trajan unterhalb Belgrad über die Donau schlagen liess, einen halben Zoll stark versteinert, nachdem sie etwa 1700 Jahre im Wasser gestanden waren.

Auch für die Blätter der Bäume und Sträucher ist bezeichnend, dass sie im jugendlichen Zustande (im Frühjahr) äusserst arm an Kieselsäure sind, dagegen mit dem Aelterwerden ihr Kieselsäuregehalt von Monat zu Monat sich vergrössert und kurz vor dem Absterben derselben im Herbst sein Maximum erreicht (S. 732). Die Epidermiszellen der welken und abgestorbenen Blätter der Buchen, Eichen, Hainbuchen, gemeinen Ulme, Platane, Pappel, Linde, des Maulbeerbaumes, dann der Fichten, Lärchen, Kiefern sind oft so stark mit Kieselsäure inkrustirt, dass nach dem Behandeln der Blätter mit Salzsäure die inkrustirte Epidermis fast unversehrt zurückbleibt. Bei der Rothbuche, dann bei Quercus suber u. a. sind auch die Blattparenchymzellen verkieselt. Mohl hat nachgewiesen, dass die obere Seite eines Blattes, welche schädlichen Einwirkungen von aussen am meisten ausgesetzt ist, stets mehr verkieselt ist, als die untere Seite.

Die grosse Festigkeit vieler welker Blätter, wie der Buchen- und Eichenblätter, hängt jedenfalls mit dem grösseren Kieselsäuregehalt derselben zusammen.

100 Theile Trockensubstanz nachstehender Blätter enthalten im Mittel folgende Mengen Kieselsäure:

	%
Grüne Buchenblätter vom August	1.40
Abgestorbene Buchenblätter vom November . .	2.43
„ Eichenblätter „ „ . .	0.15
„ „ „ „ . .	1.52

---

brauch. . An manchen Orten, wo in einer früheren Zeit üppiger Baumwuchs herrschte, hat die Kieselsäure Holzstücke, ja selbst ganze Stämme versteinert („Holzopal"), indem sie die feinsten Zellen des Holzkörpers durchdrang und erfüllte.

Um dies zu bewerkstelligen, musste die Kieselsäure in Wasser gelöst sein, etwa so wie es in kieselhaltigem Quellwasser heutzutage noch der Fall ist. Liegt ein Baumstamm längere Zeit in einem solchen Wasser, so wird die Kieselsäure in das Holz eingeführt, lagert sich in jeder Zelle an den Wänden ab, erfüllt den Hohlraum mehr und mehr und gibt so ein genaues Bild der Zelle. Wird nun durch Fäulniss die Holzfaser endlich zerstört, so bleibt in den Kieselzellbildern doch eine so genaue Wiedergabe des ehemaligen Holzkörpers, dass sich selbst das mikroskopische Gewebe desselben darin erkennen lässt. Auf diese Art sind die „versteinerten Hölzer und Wälder" entstanden, welche man in manchen Gegenden theils in der Braunkohlenformation, theils im Keuper, im Todtliegenden und in der Steinkohlenformation findet. Ein bekannter Fundort für versteinertes Holz ist Böhmen (zwischen Elbogen und Altsattel und in der Umgebung von Prag).

Grüne Blätter 11 verschiedener Laubhölzer von Mitte Juni	0.43
Grüne Fichtennadeln	0.77
„ Lärchennadeln	0.59
„ Weisstannennadeln	0.07
„ Kiefernadeln	0.06
Nadeln der Schwarzföhre, ganz jung	0.04
„ „ „ 1 Jahr alt	0.07
„ „ „ 2 „ „	0.09
„ „ „ 3—4 Jahr alt	0.14

Wir sehen, dass wieder die meiste Kieselsäure in den widerstandsfähigen Buchenblättern aufgespeichert wird, und dass die grünen Fichtennadeln weit stärker verkieselt sind, als die Nadeln der Weisstannen und Kiefern. Vermuthlich werden dadurch die Fichtennadeln auch widerstandsfähiger gegen schädliche äussere Einflüsse. Im Frühjahr, wo die jungen Blätter noch sehr kieselsäurearm sind und am meisten Eiweissstoffe enthalten, werden sie von Insekten etc. am häufigsten heimgesucht.

Wie ausserordentlich verschieden die Ansprüche sind, welche die Holzarten an Kieselsäure machen, lässt sich daraus entnehmen, dass nach S. 750 zur jährlichen Holz- und Streuproduktion

ein Buchenhochwald pro Hektar	ca. 63 kg
„ Fichtenhochwald pro Hektar	„ 52 „
„ Weisstannenwald pro Hektar	„ 9 „
„ Kiefernbestand pro Hektar	„ 7 „

Kieselsäure bedarf.

Nur die Getreidearten und das Wiesenheu nehmen jährlich noch mehr Kieselsäure pro Hektar auf als die Buchen und Fichten. Der Bedarf der Weisstannen und Kiefern entspricht etwa dem eines Kartoffel- oder Kleefeldes (S. 824).

Kieselsäuregehalt der Streumaterialien. Weitaus der grösste Theil der von den Waldbäumen aufgenommenen Kieselsäure findet sich wieder in ihren Abfällen. Denn von den 63 kg, welche z. B. der Buchenhochwald durchschnittlich dem Boden pro Hektar entzieht, finden sich im abgefallenen Buchenlaub wieder 60 kg, so dass nur etwa 3 kg im jährlichen Holzzuwachs zurückbleiben; von den 7 kg, welche der Kiefernwald erfordert, trifft man sogar durchschnittlich wieder 6.50 kg in den abgefallenen Nadeln, also ein Beweis, dass der Holzkörper sehr wenig zurückbehält.

Auf keinen anderen Mineralbestandtheil der Streumaterialien haben aber die Standorts- und namentlich Bodenverhältnisse so grossen Einfluss

als auf die Kieselsäure, es ist daher auch der Kieselsäuregehalt der Streumaterialien (und des Holzes) grossen Schwankungen unterworfen. So z. B. fanden wir in manchen Sorten Buchenlaubstreu über 5 % Kieselsäure, in anderen aber nur 0.6 %; bei den Fichtennadeln kommen Schwankungen vor zwischen 0.4 und 5.7 %, am geringsten sind die Differenzen bei Kiefernadelstreu, bei welcher sich nur Schwankungen von 0.14—0.23 % fanden.

Die grossen Verschiedenheiten im Kieselsäuregehalte der Streumaterialien werden hauptsächlich durch die Bodenbeschaffenheit veranlasst. Auf den kalkreichen und kieselsäurearmen Böden der bayerischen Alpen oder des fränkischen Jura waren Buchenlaub und Fichtennadelstreu stets kieselsäureärmer, aber kalkreicher als jene Sorten, die von den kalkarmen, aber kieselsäurereichen Böden des bayerischen Waldes, des Fichtelgebirges, des Spessarts, des Haardtgebirges stammten. Diese zeichneten sich stets durch grossen Kieselsäure-, aber geringen Kalkgehalt aus.

Grossen Einfluss auf den Kieselsäuregehalt der Waldstreu hat auch die Zeit des Blattabfalles. Blätter oder Nadeln, die schon im September fallen, sind im Allgemeinen kieselsäureärmer als die Blätter vom Oktober oder November.

Ordnet man die verschiedenen Streumaterialien nach ihrem Kieselsäuregehalt, so ergibt sich nachstehende Reihenfolge:

Rohrschilf	2.44 %
Riedgräser	2.28 „
Buchenlaubstreu	1.81 „
Eichenlaubstreu	1.70 „
Fichtennadelstreu	1.65 „
Binsen	1.36 „
Farnkraut	1.32 „
Waldmoos	0.72 „
Haidekraut	0.61 „
Seegras	0.34 „
Weisstannennadelstreu	0.29 „
Kiefernadelstreu	0.21 „
Besenfriemen	0.16 „

Bemerkenswerth ist der geringe Kieselsäuregehalt der abgefallenen Kiefern- und Tannennadeln gegenüber der Buchenlaub- und Fichtennadelstreu.

Für den Pflanzenzüchter hat der Kieselsäuregehalt der Dünger- und Streumaterialien keine oder nur sehr geringe Bedeutung, weil die Natur für diesen Stoff in hinreichender Menge gesorgt hat. In den meisten Böden, namentlich in allen Silicat-, sand- und thonreichen Bodenarten, findet er

sich in Ueberschuss, nur im reinen Kalk- und Dolomitboden tritt er in geringerer Menge auf.

i. Chlor, Cl.

In der Asche aller forst- und landwirthschaftlichen Produkte findet man stets Chlormetalle (KaCl, NaCl), in der Regel aber in äusserst geringer Menge. Manche Kulturgewächse, wie z. B. die Futterkräuter, Knollen- und Wurzelgewächse, sind etwas kochsalzreicher als andere. Die Produkte des Waldes sind häufig so arm an Chlorverbindungen, dass sie von Seite der Analytiker gar nicht beachtet wurden.

Das Chlor gehört zu jenen mineralischen Pflanzenbestandtheilen über dessen Bedeutung die Ansichten noch sehr getheilt sind. Mehrere Versuche in wässerigen Lösungen führten zu dem Resultate, dass sehr viele Kulturgewächse auch bei Ausschluss von Chlorverbindungen in normaler Weise gedeihen. Es ist daher Chlor für die Mehrzahl der Kulturpflanzen ein völlig entbehrlicher Stoff und kann nicht allgemein zu den absolut nothwendigen Nahrungsmitteln gerechnet werden. Es liegen aber auch Vegetationsversuche von Nobbe und Siegert vor, aus welchen hervorgeht, dass gewisse Pflanzen, z. B. Buchweizen nicht zur Samenbildung kommen, wenn Chlorverbindungen (KaCl) in der Nährstofflösung gänzlich fehlen.[1]) Nobbe schliesst aus seinen Untersuchungen, dass Chlorkalium die Wanderung des Stärkemehls aus den Blättern ungemein befördert und deshalb die Fruchtbildung begünstigt.

Noch bei einigen anderen Vegetationsversuchen war Chlorkalium von besserer Wirkung als andere Kalisalze. So z. B. erzielte P. Wagner bei Gerste sowohl mit stickstoffhaltiger als mit stickstofffreier Düngung durch Chlorkalium bedeutend höhere Erträge als durch Kaliumsulfat.

Schon mehrfach wurde eine Steigerung des Samenertrages durch Kochsalzdüngung beobachtet, was sich aber aus einer indirekten Wirkung desselben dadurch erklärt, dass Kochsalz ähnlich wie Gyps, oder wie salpetersaure und Ammoniaksalze ein Lösungsmittel für verschiedene pflanzenernährende Stoffe, namentlich für Phosphate und Kalisalze ist, dieselben für die Pflanzenernährung aufnehmbar macht und auch den tiefwurzelnden Pflanzen, wie Runkelrüben, Klee, Kartoffeln etc. zuführt (vergl. S. 785).

Einzelnen Chlormetallen, dem Chlorcalcium und insbesondere dem Chlormagnesium schreiben die meisten Agrikulturchemiker einen ungünstigen Einfluss auf die Pflanzen zu, sobald sie in irgend erheblicher Menge im Boden (durch Umsetzungen) gebildet werden oder in Düngungsmitteln vorhanden sind. Es fehlen zwar noch exakte experimentelle Beweise für die

[1]) Landw. Vers.-Stat., 7. Bd., S. 371; 13. Bd., S. 321 u. 401.

Schädlichkeit dieser Chlormetalle, aber schon mehrfach wurde ein ungünstiger Einfluss derselben auf die Qualität der Kartoffeln, Zuckerrüben und insbesondere auf die Tabakspflanze beobachtet. Schlösing hat zuerst erkannt, dass bei einer starken Düngung mit Chlorkalium oder mit Abtrittdünger (wo im Boden durch Umsetzung der Chloralkalien mit Kalkzeolithen Chlorcalcium in grösserer Menge gebildet wird) Tabakblätter erzeugt werden, die beim Rauchen von Cigarren schwer verbrennen und kohlen. Diese unangenehme Folge eines zu hohen Gehaltes des Tabaks an Chlormetallen erklärt sich dadurch, dass diese Salze wegen ihrer leichten Schmelzbarkeit beim Rauchen die Kohlentheilchen umhüllen und diese an der vollständigen Verbrennung verhindern. Genannte üble Eigenschaft kann auch künstlich hervorgerufen werden durch Imprägniren der Tabakblätter oder gewöhnlichen Papiers mit obigen Chlormetallen.[1]) (Vergl. auch S. 772).

Sollte Chlor für gewisse Pflanzen nothwendig oder nützlich sein, so genügen jedenfalls so geringe Mengen, dass jeder Boden schon von Natur aus so viel enthält, als nothwendig ist; denn es werden Chlorverbindungen (Kochsalz) dem Boden stets durch atmosphärische Niederschläge und durch Stalldünger oder Abtrittdünger zugeführt.

[1]) Nessler, der Tabak, 1867, S. 33. 41.

Anhang.

Anhang I.

Bedeutung der Wälder für die chemische Industrie.

Der Ackerbau hat bekanntlich in erster Linie die Aufgabe, die Rohstoffe zu produciren, welche zur Ernährung der Menschen und Thiere und zur Herstellung unserer Kleidung nothwendig sind. Zur Befriedigung der übrigen Bedürfnisse der Menschen dienen die Rohprodukte, welche Berg- und Waldbau liefern.

Die unzählige Verwendung, welche das Hauptprodukt des Waldes, das Holz, beim Bau unserer Wohnungen, bei Brücken-, Maschinen-, Schiff-, Erd- und Wasserbauten, bei der Fabrikation der Möbel, Werkzeuge, Geräthe und einer Unzahl von Gegenständen der Bequemlichkeit, der Kunst und des Luxus in den verschiedensten Gewerben findet, ist allgemein bekannt und lehrt die mechanische Technologie. Nicht minder wichtig ist die Benutzung des Holzes zur Erzeugung künstlicher Wärme und zur Kraftproduktion.

Der Wald ist aber keineswegs blos eine Holzfabrik, die durch das Sonnenlicht in Thätigkeit erhalten wird, sondern er hat für unser sociales Leben noch in mehrfacher Beziehung grossen Werth. Seine klimatische Bedeutung, sein Einfluss auf Luft und Boden, auf die Wasser- und Gesundheitsverhältnisse eines Landes, seine Wirkung auf das Gemüthsleben der Menschen, seine ästhetische Seite wurden schon vielfach geschildert. Meines Wissens hat man aber noch niemals die Bedeutung desselben für die chemische Industrie in ihrem ganzen Umfange hervorgehoben, obgleich die Verwerthung der Waldprodukte für chemisch-technische Zwecke immer grössere Dimensionen annimmt.

Da es für den Forstmann grosses Interesse hat, nicht nur die Produkte des Waldes, welche in der chemischen Industrie Verwendung finden, sondern auch die Stoffe näher kennen zu lernen, welche fabrikmässig daraus gewonnen werden, so will ich versuchen, hier einen Gesammtüberblick davon

zu geben, wobei ich mich möglichst kurz fassen kann, weil die Stoffe, welche aus Forstprodukten fabrikmässig gewonnen werden, in diesem Buche grösstentheils schon beschrieben sind und ein Hinweis darauf genügt.

Wir haben zunächst zu unterscheiden:

a. Stoffe, welche aus dem Holze durch Einwirkung höherer Temperatur bei Luftzutritt und bei Luftabschluss erzeugt werden.
b. Stoffe, die durch Einwirkung chemischer Agentien aus gewissen Forstprodukten hervorgehen.
c. Waldprodukte, die nach ihrer Gewinnung und Abscheidung unmittelbar zu chemisch-technischen Zwecken Anwendung finden.

a. Industriezweige, welche ihre Produkte aus dem Holze durch Einwirkung höherer Temperatur erhalten.

Gleich allen organischen Körpern erleidet das Holz bei höherer Temperatur eine Zersetzung, die verschieden ist, je nachdem die Erhitzung bei vollem Luftzutritt oder bei Luftabschluss erfolgt.

Wird die Erhitzung des Holzes bei ungehindertem Luftzutritt ausgeführt, so verbrennt es mit Zurücklassung von Asche vollständig und die Produkte der Verbrennung sind nur Kohlensäuregas und Wasserdampf. Obgleich die Bedeutung des Holzes zu Heizwecken gegenüber den fossilen Brennmaterialien sehr zurückgetreten ist, so wird doch noch der grössere Theil der in den Wäldern producirten Holzmasse zur Erzeugung künstlicher Wärme verwendet, die wir zum Schutz gegen Kälte, zur Bereitung unserer Speisen, zur Darstellung vieler Gewerbserzeugnisse nothwendig haben.

Am häufigsten wird das Holz der Rothbuche als Brennmaterial verwendet; wo es sich um rasche Erzeugung von Wärme handelt, hat weiches Nadelholz den Vorzug (vergl. S. 50).[1])

---

[1]) Die harten Hölzer, bei welchen die Wände der Holz- und Gefässzellen dicker sind und in einem bestimmten Raume sich mehr Zellen angehäuft haben, als bei weichen Hölzern, lassen sich schwieriger entzünden und brennen langsamer als diese, besitzen aber grössere Heizkraft. Winkler folgert aus seinen Versuchen, dass hinsichtlich der Heizkraft 1 Ster Fichtenholz ersetzt werde durch

1.07	Ster Linde,	0.70	Ster Buche,
0.94	„ Föhre,	0.66	„ Birke,
0.92	„ Pappel,	0.65	„ Ahorn,
0.91	„ Weide,	0.63	„ Ulme,
0.89	„ Tanne,	0.59	„ Eiche.

A. Ford erhöht die Brennbarkeit von Holz, indem er dasselbe mit Kalilauge behandelt und dann mit einer Lösung von 10 g Salpeter, 1 g Kaliumchlorat und 1 g Zucker in 12 g Wasser tränkt. (Deutsch. chem. Ges.-Ber., 1879, S. 1028).

Bereitung von Potasche. Die Holzasche, welche bei der Verbrennung von Holz als Nebenprodukt gewonnen wird, dient zur Fabrikation der Potasche (S. 780), auch verwendet man sie zur Bereitung der Lauge beim Waschen und zu Düngungszwecken. Früher wurde viel Holzasche von Seifensiedern zur Darstellung der Lauge gebraucht, wozu jetzt Soda (Natriumcarbonat) dient.

Trockene Destillation des Holzes. Ein grosser Holzverbrauch findet in jenen Industriezweigen statt, welche sich mit der Gewinnung der Zersetzungsprodukte des Holzes beschäftigen, die beim Erhitzen desselben bei Abschluss der Luft, d. h. bei der trockenen Destillation oder Verkohlung des Holzes gebildet werden.

Es gibt zwei Hauptarten der Holzverkohlung: die eine wird bei theilweisem Zutritt der Luft in Meilern (Waldköhlerei), selten in Gruben, die andere bei vollständigem Abschluss der atmosphärischen Luft in Retorten, Cylindern, Oefen etc. ausgeführt (Ofenköhlerei). Mag die Verkohlung auf die eine oder andere Weise geschehen, immer bilden sich als Zersetzungsprodukte brennbare Gase und dampfförmige condensirbare Körper, während ein Theil des Kohlenstoffes des Holzes als Holzkohle zurückbleibt. Werden, wie es bei der Holzverkohlung in Retorten, Oefen etc. geschieht, die flüchtigen Produkte in geeigneten Apparaten aufgefangen, so findet man, dass die brennbaren gasförmigen Körper, welche bei langsamer Destillation des Holzes erhalten werden, aus Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoffgas, Grubengas und nur geringen Mengen von schweren Kohlenwasserstoffen bestehen und daher wenig leuchten. Die dampfförmigen condensirbaren Körper, welche ebenfalls brennbar sind, bilden nach ihrer Verdichtung in der Vorlage zwei Schichten, eine untere wässerige, saure Flüssigkeit, den Holzessig, welcher neben Essigsäure, Holzgeist, Aceton etc. Theerbestandtheile enthält, und eine obere dicke ölige und harzige, braun gefärbte Flüssigkeit, den Holztheer.

Gewinnung von Holzkohle (Meilerverkohlung). Schon früher (S. 50) wurde erwähnt, dass das Holz, wenn man den Wasserstoff mit dem Sauerstoff zu Wasser vereinigt annimmt, im lufttrockenen Zustande nur etwa 50 % brennbare Stoffe (Kohlenstoff) enthält und deshalb einen verhältnissmässig geringen Wärmeeffect gibt. Aus diesem Grunde wird schon längst für Zwecke des Hüttenwesens, für Schmiede, Schlosser etc., überhaupt da, wo es sich um Hervorbringung sehr intensiver Hitze handelt, aus dem Holze ein Brennstoff von höherer Heizkraft und leichter Transportfähigkeit[1]), die Holzkohle, durch Verkohlen abgeschieden.

[1]) Das durchschnittl. Gewicht der Holzkohle beträgt etwa nur 25 % des Holzgewichtes.

Man kann aber beim Verkohlen niemals sämmtlichen Kohlenstoff des Holzes gewinnen, weil eine beträchtliche Quantität (etwa 40 %) zur Bildung der gas- und dampfförmigen Produkte verwendet wird. In Holzessig- und Holzgasfabriken, dann in Theerschwelereien wird die Holzkohle als Nebenprodukt, bei der Verkohlung des Holzes in Meilern, in Gruben oder Oefen (Meileröfen) als Hauptprodukt gewonnen.

In allen Fällen, wo es sich zunächst nur um Gewinnung von Kohle handelt, findet die Meilerverkohlung am meisten Anwendung. Die Waldköhlerei hat aber den Nachtheil, dass die bei der Zersetzung des Holzes sich bildenden werthvollen flüchtigen gas- und dampfförmigen Nebenprodukte (brennbare Gase, Holzessig und Theer) in die Luft entweichen und verloren gehen.[1])

Unter einem Meiler versteht man einen in regelmässiger Form aufgeschichteten Holzhaufen, der die Form einer Halbkugel hat und mit einer möglichst luftdichten Decke von Kohlenlösche (Kohlenstaub mit mehr oder weniger Erde vermischt) versehen ist. Die gespaltenen Kohlhölzer werden entweder fast in aufrechter Stellung gegen die Axe des Meilers geneigt aufgestellt, oder man legt sie horizontal, in radialer Richtung von der Axe auslaufend. Im ersteren Falle heisst der Meiler ein stehender, im anderen Falle ein liegender Meiler. Die Axe des Meilers wird Quandel genannt.[2])

---

[1]) Man hat schon verschiedene Vorschläge und Versuche gemacht, den Theer und Holzessig zu sammeln, ist aber noch zu keinem praktischen Ergebnisse gelangt. Am besten eignet sich dazu die von H. Fischbach im Rheinthale (in der Nähe von Ragaz) vorgeschlagene Methode. Das Wesen derselben besteht darin, dass ein grosser Theil der fraglichen Dämpfe durch vier an dem äusseren Rande der Sohle des Meilers angebrachte Röhren aufgefangen und in einen Kühlapparat geleitet wird, in welchem sie sich verdichten. (Vergl. Wagner's Jahresb. d. chem. Technol., 1856, S. 452.)

[2]) Die Verkohlung in Gruben, das älteste Verfahren, findet nur noch selten Anwendung zur Verkohlung von geringem Knüppel- und Reisigholz. Hierzu dient eine, in die Erde gegrabene Grube von etwa 1 m Tiefe, die sich nach unten etwas verjüngt. In dieselbe wirft man einige Bündel Reisigholz, entzündet sie, wirft, sobald sie verkohlt sind und der Rauch nachlässt, Holz nach, lässt dieses ebenfalls unter Zusammenstossen so weit brennen, bis es nur wenig Rauch gibt, und fährt mit dem Nachwerfen frischen Holzes in Zwischenpausen so lange fort, bis die Grube voll ist. Dann bedeckt man die Grube mit Rasen und erstickt das Feuer noch durch Aufwerfen von Erde; in 1—2 Tagen können dann die Kohlen herausgenommen werden.

Durch de la Chabausière ist diese höchst unrationelle Verkohlungsart in so weit verbessert worden, als derselbe die Gruben ausmauerte, diese Mauern mit Zugkanälen, mit einem eisernen Hute und mit einer Abzugsöffnung für die Dämpfe versah.

Um die nutzbaren Nebenprodukte der Holzverkohlung, den Theer und Holzessig, zu gewinnen, versuchte man die Verkohlung in Meileröfen durchzuführen, bei welchen das

In Deutschland ist die Verkohlung in stehenden Meilern am meisten in Gebrauch und liefert auch die besten Resultate. Da die Holzverkohlung ein forstliches Nebengewerbe ist, so wird dieselbe im Nachstehenden eingehender beschrieben.

Zur Aufstellung der Meiler wählt man im Walde und in möglichster Nähe der Holzschläge (Waldköhlerei) oder in der Nähe von Hüttenwerken, Salinen, u. dgl. (Hüttenköhlerei) einen Ort, der möglichst vor dem Winde geschützt ist, also mit Bäumen umgeben oder durch eine Bergwand gedeckt ist, und in dessen Nähe sich das nöthige Wasser findet. Der Boden darf nicht zu feucht und nicht zu dicht sein, am besten eignet sich dazu lehmiger Sandboden von ebener Lage. Reiner Lehmboden hat zu wenig Zug (ist zu kalt), reiner Sandboden dagegen ist zu hitzig.

Der Aufbau oder das Richten eines Meilers beginnt mit der Errichtung des Quandels, welcher den Mittelpunkt des Meilers bildet; derselbe besteht gewöhnlich aus drei oder vier armsdicken mit Reisig umwundenen Pfählen, die je nach der Höhe der Meiler eine Länge von 3.5 bis 5 m haben und in einem gegenseitigen Abstande von etwa 30 cm so in den Boden eingeschlagen werden, dass in der Mitte ein freier Raum bleibt, der Quandelschacht (deutscher, wälscher oder italienischer Meiler), den man mit leicht entzündbaren Stoffen (Kienspäne, Hobelspäne, Birkenrinde, Reisig) anfüllt, wodurch später der Meiler in Brand gesetzt wird; seltener besteht der Quandel nur aus einem eingerammten Pfahl (slavonischer Meiler), und dann lässt man am Boden des Meilers an der einen Seite einen vom Quandel gegen die Peripherie laufenden Kanal frei, die Zündgasse, durch welche der Meiler entzündet wird.

Bei dem nun folgenden Richten des Meilers (Aufstellung des Holzes) setzt man das Holz rund um den Quandel so dicht als möglich, damit wenig Zwischenräume bleiben; kleinere Meiler erhalten nur eine Schicht, bei grösseren Meilern setzt man 2 bis 3 Schichten von Holzscheiten über einander; ist die zweite oder dritte Schicht vollendet, so wird der konische Holzhaufen durch die sogenannte Haube abgerundet, die aus horizontal und schräg gelegten schwächeren Holzscheiten besteht.

Um bei der Verkohlung den Luftzutritt möglichst abzuhalten, wird der gerichtete Meiler darauf mit einer Decke versehen und zwar zuerst mit dem Rauch- oder Gründache, welche aus Rasen, Laub, Moos, Fichten- und Tannenzweigen, Farrenkraut, Schilf u. dergl. besteht und hauptsächlich dazu dient, der nun folgenden zweiten Decke, dem Erddache, eine gute Unterlage zu gewähren und das Eindringen der aus einem feuchten Gemenge von Erde und Kohlenstaub bestehenden Kohlenlösche in das Innere des Meilers zu verhindern.

Kohlholz in gemauerte Oefen kommt, die entweder die Form eines Meilers oder eines Haufens haben und ausserdem eine Röhre zum Fortleiten der Dämpfe nach den Condensationsapparaten besitzen. Das Holz wird darin wie in dem Meiler stehend oder liegend aufgeschichtet und die Verkohlung ganz nach dem Principe geleitet wie in diesen. Die dabei gewonnene Kohle steht aber, was Menge und Güte betrifft, der Meilerkohle nach; auch sind die Meileröfen schwer zu beschicken und zu entleeren, erfordern Anlagekapital und Unterhaltungskosten und finden deshalb nur da Anwendung, wo auch die flüssigen Nebenprodukte gewonnen und verwerthet werden sollen.

Zum Festhalten der ganzen Decke dient die sog. Rüstung, eine einfache, rings um den Meiler angebrachte Vorrichtung von dürren Aesten, welche in hölzernen Gabeln (Rüstgabeln) liegen. Dort, wo Winde dem Meiler nachtheilig werden können, muss er an der Windseite mit Windschauern, aus Brettwänden oder Hecken bestehend, versehen werden.

Das Anzünden des Meilers geschieht entweder von oben, indem man die im Quandelschacht enthaltenen Materialien anzündet, oder von unten durch die Zündgasse mittelst einer Stange, an deren einem Ende ein brennender Strohwisch oder dergl. befestigt ist und zu dem Quandel hineingebracht wird. In beiden Fällen geräth der Meiler zuerst im Innern in Brand; das Feuer wird anfangs noch verstärkt, indem man oben und an den Seiten Oeffnungen anbringt und so den Zug befördert; diese Oeffnungen verschliesst man nach einiger Zeit und die Gase und Dämpfe können dann nur noch durch die Decke des Meilers entweichen.

Bei dem eigentlichen Kohlenbrennen sind drei Phasen zu unterscheiden:

1) das Schwitzen oder Abbähen,
2) das Treiben,
3) das Zubrennen des Meilers.

Durch das Ausbreiten des Feuers im inneren Theile des Meilers entwickelt sich anfangs eine grosse Menge von Wasserdampf, grösstentheils von dem hygroskopischen Wasser des Holzes herrührend, der sich, gemengt mit Produkten der trocknen Destillation des Holzes, an der Decke des Meilers zum Theil verdichtet und eine Durchnässung, ein Schwitzen desselben bewirkt. Das erste Anfeuern muss möglichst rasch erfolgen, weil sonst, wenn die Wasserdämpfe zu lange zurückgehalten werden, im Innern leicht knallgasähnliche Gemische sich bilden, welche Explosionen verursachen, wodurch die Decke stellenweise abgeworfen oder auch der ganze Meiler zertrümmert wird. Man nennt dies das Werfen des Meilers.

Sobald die am Fusse des Meilers austretenden Dämpfe eine hellere Farbe zeigen und den charakteristischen brenzlichsauren Geruch der Produkte der trockenen Destillation angenommen haben und die Decke zu trocknen anfängt, beginnt die Periode des Treibens.

Von diesem Zeitpunkte an muss der Zutritt der Luft verringert werden; der nur mit einer leichten Unterdecke versehene Fuss des Meilers wird nun vollständig gedeckt, die locker gewordene Decke überall wieder an das Holz angeschlagen, von Rissen befreit und nach Befinden verstärkt. Man nennt die vollständige Herstellung der Decke das Umfassen oder Umfangen des Meilers. So bleibt derselbe 3—4 Tage ganz in Ruhe und sich selbst überlassen, während welcher Zeit durch die hohe Temperatur des Kerns die Verkohlung bei fast gänzlichem Abschluss der Luft von innen nach aussen allmählich fortschreitet. Nach etwa 4 Tagen ist der grösste Theil des Holzes verkohlt, mit Ausnahme der äussersten Holzschicht unter der Decke und am Boden, wo die Abkühlung zu stark ist. Das Feuer muss nun so geleitet werden, dass es von der Haube aus abwärts und vom Kerne gegen den Meilerumfang zu gehe. Diese Operation heisst das Zubrennen. Es muss jetzt wieder mehr Luftzutritt stattfinden, was dadurch erreicht wird, dass man an dem Meiler im Abstande von etwa 30 cm Löcher, sog. Räume anbringt. Man beginnt damit am Saume unter der Haube und rückt allmählich fort bis zum Fusse des Meilers. Wenn der zuerst aus den Löchern (Räumen) austretende schwarze undurchsichtige Rauch hell, durchsichtig oder gar blau wird, dann müssen die vorhergehenden Löcher geschlossen und neue gestossen werden.

Ist man zuletzt mit den Räumen am Fusse angelangt, und gehen diese blau, so ist die Verkohlung an allen Stellen des Meilers beendet. Es werden dann alle Fussräume geschlossen und der Meiler bleibt etwa 24 Stunden lang bei möglichst vollkommenem Luftabschluss zum Auskühlen stehen; darauf wird der Meiler abgeputzt und gelöscht. Die Decke wird mit der Krücke abgekratzt und dann wird das reine trockene Gestübe (die aufgeworfene Erde) wieder auf den Meiler geworfen, damit es zwischen die Kohlen rinne und das Feuer ersticke.

Nachdem der gelöschte Meiler 12—24 Stunden gestanden ist, schreitet der Köhler zum Kohlenziehen, indem er am Fusse des Meilers mittelst des Ziehhakens eine Oeffnung macht, eine Quantität Kohlen daraus hervorzieht, dieselben mit trockener Erde oder Lösche bewirft oder mit Wasser besprengt, darauf eine andere Oeffnung macht u. s. w., bis er überall auf den Kern des Meilers vorgedrungen ist, der aus Kohlenklein, Lösche und Asche besteht. —

An vielen Orten der deutschen Alpen ist eine Verkohlungsmethode (Alpenköhlerei) üblich, die sich von der beschriebenen dadurch unterscheidet, dass die aus ungespaltenen Klötzen von Nadelhölzern, vorzugsweise Fichten, errichteten stehenden Meiler nicht unmittelbar auf dem Boden ruhen, sondern auf einer sogenannten Meilerbrücke errichtet werden, welche aus einer Lage radienförmig vom Quandel ausgehender Spalthölzer gebildet wird, über welche die sogen. Brückhölzer in solchen Abständen gelegt werden, dass alles Kohlholz beim Aufrichten des Meilers auf diesen Brückhölzern aufsitzt. Durch diese Vorrichtung wird von unten her der Luftzug vermehrt, was bei dem meist ziemlich frischen Zustande des Holzes für nöthig gehalten wird. Das Decken des Meilers geschieht hier im Allgemeinen stärker, als beim deutschen oder wälschen Weiler.

Die Verkohlung in liegenden Meilern oder in Haufen (liegenden Werken) wird besonders in Russland und Schweden, dann im Salzkammergut (Oesterreich) angewendet. Das Holz (ausschliesslich Nadelholz) kommt dabei nicht gespalten, sondern in runden, entrindeten Stammabschnitten von 6—8 m Länge zur Verkohlung. Da die dazu nöthigen Langhölzer besser als Bau- und Nutzholz verwerthet werden können, macht man schon aus diesem Grunde von dieser Methode nur beschränkte Anwendung.

Der Haufen, welcher die Gestalt eines rechtwinkligen länglichen Vierecks hat, dessen vordere und hintere Seite kürzer sind, als die beiden anderen, wird in der Weise angelegt, dass man zuerst als Unterlager der Länge nach in gleichen Abständen drei starke Stangen auf die schwach geneigte Kohlstätte legt und die beiden langen Seiten des Haufens durch eine Reihe senkrecht stehender, starker hölzerner Pfähle dergestalt begrenzt, dass beide Reihen parallel laufen. Inwendig werden diese Pfähle mit Latten versehen, um die Decke zu halten. Die ungespaltenen entrindeten Holzstämme werden dann quer über die Unterlager gelegt, wobei die stärksten zu unterst zu liegen kommen und alle Zwischenräume mit kleinem Holz ausgefüllt. Am vorderen Ende (Fuss) macht man den Haufen niedriger als an der entgegengesetzten Hinterwand (Segel), so dass er von vorn nach hinten etwas ansteigt, damit die am Fuss eingeleitete und nach dem Segel fortschreitende Verkohlung in dem Masse, als die Temperatur im Innern des Haufens steigt, sich allmählich über grössere Holzmassen ausbreitet. Am vorderen Ende bleibt eine Oeffnung zum Anzünden (Zündkammer), die mit leicht brennbarem Materiale angefüllt wird. Die Decke des Haufens besteht aus Fichten- oder Tannenzweigen, auf welche wie bei der Meilerköhlerei ein Gemenge von Kohlenklein (Lösche) und feuchter Erde kommt, die man durch Schlagen oder

Stampfen möglichst dicht macht. Der hohle Raum der Seitenwände wird ebenfalls mit Lösche angefüllt und festgestampft.

Der Gang der Verkohlung wird ebenso geleitet wie bei stehenden Meilern; er ist nur dadurch abweichend, dass sich beim Haufen die Verkohlung von Vorn gegen Hinten — vom Fuss zum Segel — fortpflanzt, während sie sich in einem Meiler vom Centrum (Quandel) aus nach allen Seiten verbreitet. In dem Masse, als das Feuer nach Hinten vorrückt, werden die vorn erzeugten Kohlen schon gezogen, wobei der Köhler nur darauf zu sehen hat, dass sich das Feuer nicht ungleich fortziehe.

Bei jeder Art der Verkohlung hat man sein Hauptaugenmerk auf eine möglichst grosse Ausbeute an Kohle von guter Qualität zu richten. Hierauf hat vor Allem Einfluss die Temperatur, bei welcher die Verkohlung vorgenommen wird, dann der raschere oder langsamere Gang der Verkohlung, die Beschaffenheit des Holzes, die Methode der Verkohlung und die Witterungsverhältnisse.

Aus Versuchen von Violette (Dingl. polyt. Journ., 123. Bd., S. 117) ergibt sich, dass die unter 280° erzeugte Kohle unausgebrannt ist und sich noch sehr dem Holze nähert; bei 280° wird die Kohle braunroth, es bildet sich Rothkohle, die besonders zur Fabrikation des Jagdpulvers sich eignet; über 280° wird sie dunkler und bei 350° wird sie schwarz (Schwarzkohle); zwischen 1000° und 1500° und darüber ist die Kohle schwarz, dicht, compakt, sehr fest und schwer entzündbar.

Setzt man das Gewicht der bei 150° gewonnenen Kohle = 100, so beträgt das Gewicht der bei 280° erzeugten Kohle 36.16, bei 350° 29.66 und bei 1020° 18.75. Je höher die Temperatur steigt, desto geringer wird somit die Ausbeute, desto leichter werden die Kohlen, aber um so mehr nimmt der Kohlenstoffgehalt derselben zu und der Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt ab.

So enthielt z. B. die Kohle

		Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Asche
bei	200°	51.8	4.9	43.9	0.22
bei	280°	72.6	4.7	22.0	0.57
bei	350°	76.6	4.1	18.4	0.61
bei	1020°	81.9	2.3	14.1	1.59
über	1500°	96.5	0.6	0.9	1.94

Abgesehen vom geringen Gehalt an Wasserstoff und Sauerstoff, enthält lufttrockene Schwarzkohle durchschnittlich 85 % Kohlenstoff, 12 % hygroskopisches Wasser und 2—3 % Asche; Rothkohle, die in der Mitte zwischen Holzkohle und gedarrtem Holz liegt, ist sauerstoff- und wasserstoffreicher, aber kohlenstoffärmer als die Schwarzkohle und enthält lufttrocken durchschnittlich 66.5 %, frisch bereitet 74 % Kohlenstoff.

Andere Versuche von Violette haben ergeben, dass die verschiedenen bei derselben Temperatur verkohlten Hölzer nicht dieselbe Menge Kohle und nicht von gleicher Zusammensetzung liefern; so gab Ebenholz 52 % und Rosskastanie 30 % Kohle; es scheint darnach, dass sich die verschiedenen Hölzer bei gleichen hohen Temperaturen mit ungleicher Leichtigkeit zersetzen Die beste Kohle liefert Holz von Bäumen mittleren Alters. Anbrüchiges oder faules Holz gibt schlechte Kohlen. Das specifische Gewicht der Kohlen steht im Allgemeinen im geraden Verhältnisse zum specifischen Gewicht des Holzes, von welchem die Kohle herrührt. Die harten Laubhölzer geben schwerere Kohlen, als die weichen und die Nadelhölzer. Ferner liefert trockenes Holz schwerere, frisches Holz leichtere

Kohlen. Im Allgemeinen beträgt das specifische Gewicht der Holzkohlen (einschliesslich der in den Poren enthaltenen Luft) 0.14 bis 0.20; im grossen Durchschnitt sind daher die Kohlen 4 mal leichter als ein gleiches Volumen Holz.

Welchen Einfluss der raschere oder langsamere Gang der Verkohlung (die Dauer der Kohlungszeit) auf die Ausbeute hat, lehren Versuche von Karsten. Derselbe erhielt aus 11 verschiedenen lufttrockenen Hölzern im Durchschnitt: bei rascher Verkohlung 15 % und bei langsamer Verkohlung 25.6 %; nach Versuchen von Violette lieferte Faulbaumholz bei raschem Gang 9.0 und bei langsamem Gang 18.9 % Kohle.

Die grössere Ausbeute bei langsam steigender und niederer Temperatur erklärt sich dadurch, dass in diesem Falle das hygroskopisch und chemisch gebundene Wasser schon zum grössten Theile unter der Temperatur entweicht, bei welcher eine lebhaftere Zersetzung des Holzes eintritt, während bei rasch steigender hoher Temperatur die äusseren Holztheilchen schon verkohlt sind, bevor aus den inneren Theilen das Wasser ausgetrieben ist; wenn nun dieser sich später entwickelnde Wasserdampf mit den glühenden Kohlen zusammenkommt, so zersetzt sich dieser mit Kohle zu Kohlenoxyd und Wasserstoff; ausserdem wirkt auch die als Zersetzungsprodukt auftretende Kohlensäure auf die glühende Kohle und wird zu Kohlenoxydgas. Durch diese beiden Vorgänge wird somit ein Verlust an Kohle und damit auch an Kohlenausbeute bewirkt. Für die Praxis ergibt sich daher als Hauptregel, dass man namentlich bei Beginn der Verkohlung die Temperatur nur langsam steigern und bei so niederer Temperatur als möglich verkohlen soll.

Was die Ausbeute an Kohle betrifft, so können bei der Meilerverkohlung im günstigsten Falle 25—27 Gewichtsprocente Kohle erhalten werden. Beschoren erhielt 1839 zu Eisleben

aus Eichenholz . .	21—23.4	Gew.-Proc.	Kohle,
„ Rothbuchenholz	22.7	„	„
„ Birkenholz . .	20.9	„	„
„ Hainbuchenholz	20.6	„	„
„ Föhrenholz . .	25	„	„

Nach v. Berg[1]) liefert im grossen Durchschnitt

Eichen- u. Buchenscheitholz	20—22	Gew.-Proc.,	
Birkenscheitholz	20—21	„	
Kiefernscheitholz	22—25	„	
Fichtenscheitholz	23—26	„	
Fichtenstockholz	21—25	„	
Fichtenknüppelholz . . .	20—24	„	
Fichtenastholz	19—22	„	Kohle.

Die Angabe der Kohlenausbeute dem Volumen nach kann sich entweder beziehen auf das wirkliche Volumen der Holz- und Kohlenmasse, d. h. auf das Volumen der Masse nach Abzug der Zwischenräume, oder auf das scheinbare Volumen (Gemässvolumen) ohne Abzug der Zwischenräume.

[1]) Anleitung zum Verkohlen des Holzes.

Vergleicht man das scheinbare Volumen des Holzes mit dem scheinbaren Volumen der Kohle, so liefert nach Versuchen von **Beschoren** in Eisleben

Eichenholz . .	71.8—74.3 %	Kohle,
Rothbuchenholz .	73.0 %	„
Birkenholz . .	68.5 %	„
Hainbuchenholz .	57.2 %	„
Föhrenholz . .	63.6 %	„

Nach dem wirklichen Volumen betrug als Mittel verschiedener Versuche die Kohlenausbeute 47.6 %. Im grossen Durchschnitte beträgt die mittlere Ausbeute bei der Meilerverkohlung dem Volumen nach beim Laubholz 48—50 %, bei Nadelholz 55—60 %. Nach v. **Berg** liefert dem Volumen nach

Buchen- und Eichenscheitholz . . .	52—56 %
Birkenscheitholz	65—68 %
Kiefernscheitholz	60—64 %
Fichtenscheitholz	65—75 %
Fichtenstockholz	50—65 %
Fichtenknüppelholz	42—50 %
Fichtenastholz	38—48 %

Gute Holzkohle (Schwarzkohle) hat eine schwarze Farbe, zeigt deutliche Holztextur, besitzt muschligen Bruch, ist sehr porös und schwer zerbrechlich, auf der Hirnfläche glänzend, klingt beim Anschlagen hell, färbt nicht ab, ist schwer entzündbar, verbrennt ohne Flamme und Rauch und gibt eine intensive langanhaltende Hitze. 1 Gewichtstheil Holzkohle erwärmt im Durchschnitt 75.7 Theile Wasser von 0—100° C. Dem Volumen nach gibt selbstverständlich die specifisch schwerere und härtere Kohle (aus schwereren und harten Hölzern) mehr Hitze als die specifisch leichtere und weichere Kohle (aus weichen Hölzern). Die Holzkohle ist aber nicht nur ein gutes Brennmaterial, sondern auch ein kräftiges Reduktionsmittel für Metalloxyde, wovon in Hüttenwerken vielfach Gebrauch gemacht wird.

Je nach dem Grade der Verkohlung unterscheidet man die vollständig verkohlte **Schwarzkohle** und die durch unvollständige Verkohlung erhaltene **Rothkohle**. Letztere ist von röthlicher oder schwärzlich-brauner Farbe, leicht zerreiblich, locker, aber weniger porös als die Schwarzkohle. Sie brennt viel leichter als diese und ist ein wichtiges Brennmaterial in Schachtöfen zu metallurgischen Zwecken. Rothkohle aus leichten Holzsorten (Pappeln, Erlen, Weiden, Faulbaum, Linde) dient zur Schiesspulverfabrikation.

Die beste Rothkohle wird in Pulverfabriken durch trockene Destillation des Holzes in gusseisernen Kästen bei mässig hoher Temperatur und durch Zuleiten von überhitzten Wasserdämpfen erhalten, welche das zu verkohlende Holz durchströmen.

Die Gewinnung von Holzessig. Sobald die Fabrikation des Holzessigs Hauptsache ist, geschieht die Verkohlung oder trockene Destillation des Holzes ohne Zutritt der atmosphärischen Luft.

Mit der Gewinnung des Holzessigs beschäftigen sich die Holzessigfabriken, welche gleichzeitig Holztheer und Holzkohle in nicht unerheblichen Mengen als Nebenprodukte erzeugen.

Man benutzt zur Fabrikation von Holzessig nur Laubhölzer, namentlich Buchen-, Weissbuchen-, Birken-, Eschen- und Eichenholz.

In England, wo die Holzessigfabrikation in viel grösserem Massstabe getrieben wird als in Deutschland, zieht man das Eichenholz, altes eichenes Bauholz, Abfälle von den Schiffswerften allem anderen vor. Altes, nicht faules Holz liefert mehr Holzessig als junges; frisch gefälltes Holz gibt zwar viel mehr, aber bedeutend schwächeren Holzessig als lufttrockenes.

Die Apparate, welche zur trockenen Destillation genannter Hölzer in chemischen Fabriken verwendet werden, sind von verschiedener Construktion; entweder sind es liegende oder aufrechtstehende Cylinder von starkem Eisenblech, oder viereckige Kästen aus zusammengenieteten gusseisernen Platten. Am gebräuchlichsten sind jetzt liegende Cylinder aus Eisenblech von 2—3 m Länge und 0.75—1.50 m Durchmesser. Sie sind gewöhnlich zu zweien über eine Feuerung eingemauert; am vorderen Ende sind die Cylinder offen, und werden nach der Füllung mit Holz durch eine aus dickem Eisenblech verfertigte Thüre oder durch fest zu schraubende Deckel verschlossen. Aus dem der Thüröffnung entgegengesetzten Ende der Cylinder werden durch eine Röhre die Gase und Dämpfe in die Condensationsgefässe geleitet, wo sich der Theer und der Holzessig abscheidet, während man die nicht verdichtbaren Gase in die Feuerung leitet, wo sie verbrennen und sehr erheblich zur Heizung des Cylinders beitragen. Die bei der trockenen Destillation gebildete Holzkohle bleibt im Cylinder zurück.

Ueber Ausbeute, Eigenschaften und Bestandtheile des Holzessigs, dann über die Verwendung desselben als Conservirungsmittel für Fleisch, Holz etc., als Material zur Gewinnung von Holzgeist (Methylalkohol), zur Darstellung von essigsauren Salzen, reiner Essigsäure und Tafelessig vergl. S. 292 und 293.

Gewinnung von Holztheer. In den Holzessig- und Holzgasfabriken bildet Holztheer ein Nebenprodukt; in manchen Ländern, wie in Russland und Schweden, werden aber lediglich zum Zwecke der Theergewinnung grosse Quantitäten von Holz verkohlt (Theerschwelerei), was in Meilern oder Gruben geschieht; diese werden dann so angelegt, dass der bei der Verkohlung des Holzes sich bildende Theer am Boden der Meiler oder Gruben durch einen Kanal nach aussen in einen Sammelbehälter abfliessen kann.[1]).

Man verwendet zur Theerschwelerei harzreiche Nadelhölzer, welche mehr Theer liefern, als die Laubhölzer. Nach Versuchen von Stolze geben die Nadelhölzer 13—14 %, die Laubhölzer 9—10 % ihres Gewichtes an Theer. Durch trockene Destillation von Birkenrinde erhält man Birkentheer (Birkenöl, Juchtenöl), der in Russland in grosser Menge dargestellt wird und zum Einschmieren des Juchtenleders dient, dem er den charakteristischen angenehmen Geruch ertheilt. In neuerer Zeit hat man auch in Deutschland und Oesterreich mit der Fabrikation von Birkentheer begonnen.

Holztheer ist je nach Holzart von verschiedener Consistenz, Farbe und Geruch. Der aus Nadelhölzern gewonnene ist syrupartig, dunkelbraun, klebrig, glänzend und von eigenthümlichem empyreumatischen Geruch. Der Theer aus Laubhölzern ist nicht klebrig, sondern mehr fettartig, von widerlich brenzlichem Geruch und dunkelbrauner, auch bläulichgrauer Farbe (Espenholztheer). Theer aus Birkenrinde ist sehr dünnflüssig, ölartig, schwarzblau oder auch graublau, opalisirend, von durchdringendem eigenthümlichen Geruch und leichter als Wasser.[2])

Der Holztheer ist wie der Steinkohlentheer (S. 372) ein Gemenge von flüssigen und festen aromatischen Kohlenwasserstoffen (Toluol, Xylol, Cumol, Naphtalin, Pyren, Paraffin u. a.), dann von verschiedenen der aromatischen Gruppe angehörigen Alkoholen der Phenolreihe (Phenol oder Carbolsäure, Kresol, Phlorol), und Guajacolreihe (Guajacol, Kreosol, Brenzcatechin) und anderen Verbindungen, die man zum Theil noch nicht näher kennt. Das Kreosot, welches aus Buchenholztheer abgeschieden wird, besteht vor wiegend aus Guajacol und Kreosol (S. 386).

Durch Destillation des Holztheers erhält man zuerst ein gelb gefärbtes flüchtiges Oel (leichtes Theeröl), das leichter wie Wasser ist, aus Benzol, Toluol etc. besteht und als Fleckenwasser dient; später geht ein dickflüssiges, gelb oder röthlich gefärbtes Oel über, welches in Wasser unter-

---

[1]) Knapp, Lehrb. der chem. Techn., 3. Aufl., 1. Bd., S. 243; Muspratt, Theoret. etc. Chemie, bearbeitet von Kerl und Stohmann, 3. Aufl., 3. Bd., S. 932.

[2]) Fehling, Neues Handwörterbuch der Chemie, 1880, 3. Bd., S. 698.

sinkt (schweres Theeröl) und neben anderen Körpern das Kreosot enthält, welches daraus dargestellt wird.[1]) Ist ungefähr die Hälfte des Theers abdestillirt, so wird die rückständige Masse nach dem Erkalten hart, glänzend braunschwarz, erweicht in der Hand, ist klebrig und kommt unter dem Namen schwarzes Pech, Schiffspech oder Schusterpech in den Handel.

Holztheer für sich benutzt man zum Anstreichen und zur Conservirung von Bauhölzern, Brückenbalken, Geländern, Holzwerk an Schiffen, als Schutzmittel gegen Mauerfeuchtigkeit, zum Anstreichen der Baumstämme bei Insektenfrass, als Wagenschmiere etc., das Pech zum Dichten der Fugen an Schiffen, zu künstlichem Asphaltpflaster etc.

Gewinnung von Leuchtgas aus Holz.

Wie oben erwähnt, liefert Holz bei der trockenen Destillation in Retorten schon bei verhältnissmässig niederer Temperatur (bei etwa 150 °) Gas, das aber sehr geringe Leuchtkraft besitzt. Erst v. Pettenkofer machte 1848 darauf aufmerksam, dass aus Holz ein gutes Leuchtgas erhalten werden kann, wenn man die bei der trockenen Destillation sich bildenden Dämpfe auf höhere Temperatur erhitzt, wodurch schwere Kohlenwasserstoffgase erzeugt werden, die starke Leuchtkraft besitzen.

Bald nachdem Pettenkofer so die Grundlage für die Holzgasbereitung gegeben hatte, wurden in verschiedenen Städten Holzgasfabriken errichtet.

Die Bereitung des Gases geschieht in eisernen Retorten, die viel grösser und weiter sein müssen, als die Steinkohlengasretorten, damit die dampfförmigen Zersetzungsprodukte des Holzes (die Theerdämpfe) in dem oberen Theile der Retorte durch die hohe Temperatur der Retortenwandungen zersetzt werden unter Bildung schwerer Kohlenwasserstoffe.

Die Destillation und Entwickelung der Gase verläuft beim Holze fast 3mal so schnell als bei der Steinkohle, das unreine Holzgas enthält aber sehr viel Kohlensäure, welche durch gelöschten Kalk beseitigt werden muss. Die bedeutende Kalkmenge, welche dazu erforderlich ist, bildet eine Schattenseite der Holzgasfabrikation, dagegen ist die Reinigung desselben viel einfacher als die des Steinkohlengases, weil es weder Schwefelwasserstoff noch Ammoniak enthält.

Das gereinigte Holzgas besteht aus einem Gemenge von schwerem und leichtem Kohlenwasserstoffgas (Grubengas), Kohlenoxyd und Wasserstoff. Bezüglich der Leuchtkraft übertrifft es das Steinkohlengas in dem Verhältniss von 6 : 5. Die Holzgasbrenner müssen weiter sein als die Stein-

[1]) Buchenholztheer enthält 20—25 % Kreosot.

kohlengasbrenner, indem das Holzgas wegen seines beträchtlichen Gehaltes an Kohlenoxydgas langsamer ausströmt als Steinkohlengas.

Als Nebenprodukte erhält man in Holzgasfabriken Holzkohlen, Theer und Holzessig, die ebenfalls verwerthet werden. 1 Ctr. Holz liefert 573 bis 675 engl. Kubikfuss Gas; 1 Ctr. deutsche Steinkohlen durchschnittlich 500 engl. Kubikfuss. Die Holzart hat auf die Gasausbeute keinen besonderen Einfluss, doch liefert harzreiches Nadelholz (Föhren- und Fichtenholz) etwas mehr Gas als Laubholz. Die Güte des Gases wird in hohem Grade durch den Feuchtigkeitsgrad des Holzes beeinflusst, weil die Wasserdämpfe in Berührung mit glühender Kohle Veranlassung zur Bildung von Wasserstoff und Kohlenoxydgas geben. Man trocknet deshalb das grob zerkleinerte Holz vor der Destillation in geheizten Räumen so gut als möglich aus.

In den letzteren Jahren hat die Holzgasfabrikation wieder abgenommen, weil sie nur an jenen Orten rentabel sein kann, wo ein Centner Fichtenholz oder Föhrenholz wohlfeiler ist als ein Centner zur Gasfabrikation tauglicher Steinkohle.

Gewinnung von Kienruss. Werden kohlenstoffreiche und sauerstoffarme Stoffe, harzreiche Hölzer oder Harze, Fette, Oele, flüchtige Oele (Terpentinöl), Naphtalin u. s. w. bei mangelndem Luftzutritt unvollständig verbrannt, so erhält man sehr fein vertheilte amorphe Kohle in Gestalt eines zarten schwarzen Pulvers, sog Kienruss.[1])

Man stellt den Kienruss in besonderen Kienrussbrennereien dar, *in* welchen harzreiches Nadelholz, Harzabfälle und andere harzreiche oder theerreiche Substanzen in einem Ofen mit nicht hinreichendem Luftzutritte verbrannt werden. Der sich dabei entwickelnde schwarze Rauch wird durch einen langen horizontalen Kanal in eine Holzkammer geleitet, deren Decke aus einem ausgespannten Flanell- oder Leinwandsacke, der sog. Haube besteht. Der feinere Russ setzt sich in der Kammer und der Haube, der minder feine schon vor der Kammer ab. Anstatt in einer einzigen Kammer mit Haube, sammelt man den Russ auch in mehreren mit einander in Verbindung stehenden Kammern, wo dann in der letzten

[1]) Der Rauch, welcher aus den Schornsteinen entweicht, ist ein Gemenge von unverbrannten gas- und dampfförmigen Zersetzungsprodukten der Brennmaterialien, welches durch beigemengten Russ grau oder schwarz gefärbt ist. Der im unteren Theile der Schornsteine sich ablagernde Glanzruss, ein Gemenge von Russ (Kohle) mit grossen Mengen eingetrockneten Theers, ist leicht entzündbar und verbrennt mit Flamme; der in den höheren Theilen des Schornsteines sich absetzende Flatterruss enthält nur geringe Mengen von Theer, ist flockig und braun und schwerer entzündbar.

Kammer sich der feinste, besonders zu Buchdruckerschwärze sich eignende Russ absetzt. [1])

Der auf diese Weise erhaltene Kienruss enthält stets etwas Theerbestandtheile beigemengt (etwa 6 %), die in vielen Fällen vor seiner Anwendung durch Glühen entfernt werden müssen, weil sie der Farbe einen Stich ins Bräunliche geben. Je sorgfältiger er von den Theerbestandtheilen gereinigt ist, desto grösser ist sein Färbevermögen.

Die Versendung des Russes geschieht in Fässern von 10—25 kg oder in kleinen hölzernen Fässchen. Man benutzt ihn als Farbe in Buchdruckereien, dann zum Kupfer- und Steindruck.

Weit feiner als der Kienruss ist der Lampenruss, welcher beim Brennen von Oel, Petroleum, Camphin, Benzol, Photogen etc. in Lampen sich bildet. Um die Russbildung zu vermehren, lässt man über den Lampen Blechdeckel anbringen, an deren innerer Fläche sich der Russ ansammelt.

b. Industriezweige, welche ihre Produkte aus Walderzeugnissen durch Einwirkung chemischer Substanzen erhalten.

Gewinnung von Cellulose aus Holz.

Seit 15 Jahren hat sich ein Industriezweig entwickelt, der viel Nadelhölzer (Kiefern, Fichten oder Tannen) verarbeitet und daraus auf chemischem Wege (durch Behandeln mit kochender starker Natronlauge) Cellulose abscheidet, die zur Papierfabrikation verwendet wird (vergl. S. 161).

Zum Zwecke der Papierfabrikation wird auch aus weichen Laubhölzern: Aspen-, Birken-, Pappel-, Lindenholz auf mechanischem Wege in grosser Menge „geschliffener Holzstoff oder Holzzeug" fabrikmässig dargestellt (vergl. S. 162).

Gewinnung von Waldwolle aus Kiefernadeln.

Aehnlich wie die Cellulose aus Holz wird eine Cellulosen-Faser schon seit mehreren Jahren aus den grünen Kiefernadeln fabrikmässig in Schlesien, im Thüringer Wald, in Schweden und Holland dargestellt, welche unter dem Namen Waldwolle in den Handel kommt und als Material für Watte, Bettdecken, Matratzen etc. Anwendung findet (vergl. S. 153).

Gewinnung von Oxalsäure aus Holz.

In Deutschland gibt es mehrere chemische Fabriken, welche durch Einwirkung von schmelzendem Aetzkali auf Sägemehl Oxalsäure darstellen, die in Kattundruckereien, in Woll- und Seidenfärbereien, dann zur Bereitung gewisser Phenolfarbstoffe etc. verwendet wird (S. 321). 100 Theile Holz liefern

[1]) Wagner, Handbuch der Technologie, 1. Bd., S. 773.

ca. 80 Theile Oxalsäure. Am besten eignet sich dazu Fichten- und Kiefernholz.

Gewinnung von Vanillin aus dem Safte der Nadelbäume. Das kostbare Aroma der Vanille, das Vanillin, wird seit 6 Jahren in Holzminden an der Weser und seit 4 Jahren in Paris aus einem im Cambiumsafte der Nadelhölzer enthaltenen Körper (Coniferin, S. 484) fabrikmässig dargestellt (S. 393). Der Saft eines Fichtenbaumes von mittlerer Grösse gibt eine Quantität Vanilin, deren Werth ca. 80 Mk. beträgt. Mit der Zeit wird dieses künstliche Vanillin dem Vanillenhandel grosse Conkurrenz machen.

Gewinnung von Traubenzucker und Alkohol aus Holz. Kocht man zerkleinertes Holz längere Zeit mit verdünnter Salzsäure, so wird ein Theil der Cellulose in Traubenzucker verwandelt, der durch Zusatz von Hefe in Gährung übergeht und Alkohol (Branntwein) liefert (S. 168). Aus 100 Thln. Holz kann man 20—25 Thle. Zucker erhalten. Da aber Traubenzucker und Alkohol aus stärkemehlreichen Kartoffeln etc. billiger dargestellt werden kann, macht man von dieser Methode im Grossen keinen Gebrauch.

Grosse Bedeutung hat dagegen die Gewinnung von Rohrzucker aus dem Safte des Zuckerahorns in Nordamerika. Diese Bäume liefern dort jährlich etwa 16 Millionen kg Zucker (vergl. S. 259).

c. Waldprodukte, die unmittelbar zu chemisch-technischen Zwecken verwendet werden.

Harz- und Pechgewinnung. Die Nadelholzwaldungen liefern den Terpentin und das Fichtenharz, aus welchen wieder andere zahlreiche Produkte: Terpentinöl, gelbes Harz, burgundisches Pech, Brauerpech, Colophonium dargestellt werden (vergl. S. 496 ff.).

Alle anderen im Handel vorkommenden Harze (Benzoë, Mastix, Copal, Dammarharz, Guajakharz, Gummilack etc.), dann die Gummiharze (Weihrauch, Myrrhe, Gummigutt etc.) stammen aus Wäldern heisser Länder (S. 504), ebenso Kautschuk und Guttapercha (S. 510).

Gewinnung der Gerberrinden. Die gerbstoffreichen Rinden, welche zur Bereitung von lohgarem Leder verwendet und von unseren einheimischen Waldbäumen geliefert werden, haben wir schon früher (S. 435 ff.) näher kennen gelernt, ebenso die wichtigsten Gerbematerialien, welche aus Wäldern wärmerer Länder stammen (Sumach, Divi-Divi, Bablah, Valonea, Knoppern, Galläpfel, chinesische Galläpfel, Catechu und die exotischen Gerberrinden). Vergl. S. 431 ff.

Gewinnung von Kork. Ein wichtiges Produkt des Waldes ist auch der Kork, welcher von der Rinde der Korkeiche (Quercus suber) stammt, einer der immergrünen europäischen Eichenarten, die hauptsächlich eine Bewohnerin der Länder des Mittelmeeres ist. Spanien und Algier besitzen ausgedehnte Korkeichenwälder im Schälbetriebe, die einen hohen Geldertrag liefern (vergl. S. 191).

Gewinnung von Salicin aus Weidenrinde. Noch zu erwähnen ist die fabrikmässige Abscheidung von Salicin aus Weidenrinden, das in der Medicin bisweilen als Surrogat für Chinin gegen Wechselfieber verwendet wird (S. 481).

Gewinnung von Buchelöl. Aus den Früchten der Rothbuche, den Bucheln, wird in manchen Waldgegenden durch Auspressen ein Oel gewonnen, das als Speiseöl verwendet werden kann (S. 342).

Wir haben nun eine ganze Musterkarte der verschiedensten Produkte kennen gelernt, welche die Wälder zu liefern im Stande sind. Die wenigsten Menschen haben eine Ahnung davon, dass aus unseren inländischen Forstprodukten ausser Potasche, Kohle, Theer und Harz auch Essigsäure, Tafelessig, für die Färberei wichtige essigsaure Salze, dann eine leicht brennbare weingeistähnliche Flüssigkeit (Holzalkohol), ferner Kreosot, Schiffspech, Schusterpech, Leuchtgas, Kienruss, Brauerpech, Colophonium und andere Harzprodukte, flüchtige Oele (Terpentinöl), Papier, Waldwolle, Oxalsäure, der werthvolle aromatische Bestandtheil der Vanille (das Vanillin), selbst Zucker und Branntwein dargestellt werden können, abgesehen davon, dass der Wald auch sehr werthvolle Materialien zur Fabrikation von Schuh- und Stiefelleder liefert. Die Zahl dieser Stoffe wird noch viel grösser, wenn wir auch die Produkte berücksichtigen, welche aus Wäldern wärmerer Länder stammen. Es gehören dazu: Stärkemehl (Sago, S. 199), arabisches Gummi (S. 227), Fette (Palmöl, Cocosfett, S. 343), Pflanzenwachs (S. 364), zahlreiche Harze (S. 504), Kautschuk, Guttapercha (S. 510), Kork, Farbhölzer (S. 570), Chinarinde und Chinin (S. 594), Strychnin (S. 597), Campher (S. 473), Gewürze (Zimmtrinde, S. 458), wohlriechende Hölzer (S. 458) u. a.

Anhang II.

Nachträge.

Nachdem der Druck dieses Werkes nahezu vollendet war, sind einige unseren Gegenstand berührende Arbeiten veröffentlicht worden, von welchen nur die für uns wichtigsten hier nachträglich mitgetheilt werden sollen.

Die Bedeutung des Harzes und die Folgen der Harzung für die Nadelhölzer (Zu S. 495). Obgleich das in besonderen Behältern eingeschlossene Harz der Coniferen zu den Nebenprodukten des Stoffwechsels gehört und sowohl zum Aufbau der Zellen als zum Wachsthum der Bäume keine Verwendung mehr findet, so ist es doch kein nutzloses Produkt, sondern ist dazu bestimmt, bei den Nadelhölzern zur Heilung von Wunden zu dienen. Jede Verletzung an denselben hat ein Ausfliessen von dickflüssigem Harz (Terpentin) zur Folge, das nicht nur die Oberfläche der Wunden überzieht, sondern auch in das Innere des entblössten Holzgewebes eindringt und letzteres gegen die schädliche Einwirkung der Atmosphäre und zumal gegen Fäulniss schützt. Man kann diese Conservirung des entblössten Holzgewebes durch Harz mit der künstlichen Theerung vergleichen, welche bei Laubhölzern zur Conservirung des Holzes nach dem Abhauen dickerer Aeste allgemein angewandt wird, aber bei Nadelhölzern völlig überflüssig ist (Frank).

Eine ähnliche Bedeutung wie die Harze haben nach H. de Vries die physiologisch mit den Harzen verwandten Sekrete: die Gummiharze, Balsame, Gummiarten, Pflanzenschleime und Milchsäfte. Auch diese schützen blosgelegte Gewebe durch Bedeckung der Wunden und Abschluss der Luft gegen äussere, den natürlichen Heilungsprocess störende Einflüsse.[1])

[1]) Landw. Jahrbücher, X. Bd. (1881), S. 700 ff.

H. de Vries macht darauf aufmerksam, dass die Nadelhölzer zur Bildung des Harzes jährlich ganz erhebliche Mengen assimilirter Nährstoffe verwenden, aus denen durch eine Reihe chemischer Umsetzungen das Harz hervorgeht. Bedenken wir, dass diese organischen Bildungsstoffe dem Baume entzogen werden, so ist begreiflich, dass ein bedeutender Harzverlust denselben nachtheilig sein muss und dass starke Harzung nicht nur das Wachsthum der Bäume beeinträchtigt, sondern sogar auch das Leben derselben gefährdet. Ein geringer Verlust an Harz kann allmählich wieder ersetzt werden; mässige Harzung ist deshalb weitaus nicht so gefährlich, als man früher angenommen hat.

Vergleichende Untersuchungen, welche Forstrath Nördlinger in Hohenheim kürzlich mit geharztem und ungeharztem Holze der Schwarzföhre vorgenommen hat, führten zu dem Ergebnisse, dass die Harzung auch auf die physikalische Beschaffenheit des Holzes, insbesondere auf die Elasticität und Festigkeit desselben keinen wesentlichen Einfluss hat.[1])

Chemischer Unterschied zwischen lebendem und todtem Protoplasma.
(Zur Anmerkung S. 624.)

Schon vor einer Reihe von Jahren hat E. Pflüger die Theorie aufgestellt, dass beim Uebergang des Protoplasmas vom Leben zum Tode eine chemische Veränderung desselben stattfinde.[2])

Im vergangenen Jahre hat nun O. Löw eine Hypothese über die Bildung von Eiweiss veröffentlicht (S. 629), wonach im Albumin eine Anzahl von Aldehydgruppen vorhanden sei; zugleich sprach er die Ansicht aus, dass die leichte Beweglichkeit dieser Gruppen das Leben und ihre Verschiebung den Tod bedinge, dass mit anderen Worten die Lebenskraft im Wesentlichen auf die Spannkraft der Aldehydgruppen zurückzuführen sei.

O. Löw war nun im Vereine mit Th. Bokorny seit längerer Zeit bemüht, Aldehydgruppen im lebenden Protoplasma nachzuweisen, sowie ihr Nichtvorhandensein nach dem Tode darzuthun, und dies ist ihnen in der That mittelst einer alkalischen Silberlösung gelungen.[3]) Das lebende Protoplasma besitzt nämlich in gleicher Weise wie die Aldehyde in eminentem Grade die Fähigkeit, die edlen Metalle aus alkalischen Lösungen, insbe-

---

[1]) v. Seckendorff, Mittheilungen aus dem Forstlichen Versuchswesen Oesterreichs, 2. Bd., 3. Heft, S. 369.

In demselben Hefte (S. 408) macht Forstmeister W. Stöger in Hörnstein Vorschläge über einige Verbesserungen in der österreichischen Harzgewinnungsmethode.

[2]) Pflüger's Archiv, 10. Bd., S. 251.

[3]) Pflüger's Archiv f. d. gesammte Physiologie, 25. Bd., S. 150, oder „Naturforscher", 14. Jahrg. (1881), S. 290.

sondere äusserst verdünnte alkalische Silberlösung zu reduciren, während dem todten Protoplasma diese Fähigkeit gänzlich abgeht.

Legt man einige Algenfäden in 1 Liter des Reagens [1]), so bemerkt man schon nach kurzer Zeit ein Dunkelwerden der Fäden neben einer leichten Bräunung der darüber stehenden Flüssigkeit und nach 12 Stunden erscheint unter dem Mikroskop das Protoplasma vieler Zellen von ausgeschiedenem Silber tief schwarz. Wird das Protoplasma in den Zellen durch 5 Minuten langes Erwärmen der Algenfäden auf 50 ° getödtet, so ist es vollständig unfähig, aus dem Reagens Silber abzuscheiden.

Schimmelsporen, Sprosshefe und Spaltpilze ergaben ein ungünstiges Resultat, was vielleicht der dichten Beschaffenheit der Wandungen zuzuschreiben ist.

Aehnlich wie alkalische Silberlösungen werden vom lebenden Protoplasma stark verdünnte alkalische Lösungen von Gold- und Platinchlorid reducirt; aus alkalischen Kupfer- und Bleilösungen wird dagegen keine Spur von Metall abgeschieden. [2])

---

[1]) Dasselbe enthält auf 100 000 Theile Wasser nur 1 Theil Silbernitrat, ist also ausserordentlich verdünnt. Es wird auf folgende Art dargestellt: Man bereitet sich a. eine Lösung von 1 % Silbernitrat; b. verdünnt eine Mischung von 13 ccm Kalilauge von 1,333 sp. G. und 10 ccm Aetzammoniak von 0.964 sp. G. auf 100 ccm. Von beiden Flüssigkeiten mischt man vor dem Gebrauch je 1 ccm mit einander und verdünnt diese 2 ccm auf 1 l.

[2]) In der Anmerkung auf S. 624 wurde irrthümlich gesagt, dass auch alkalische Kupferlösung reducirt werde, was aber nicht der Fall ist.

Anhang III.

Tabelle über den Gehalt der forst- und landwirthschaftlichen Produkte an Asche und Aschenbestandtheilen.[1])

In 100 kg Trockensubstanz nachstehender Bodenprodukte sind im Mittel in Kilogramm enthalten:

I. Landwirthschaftliche Produkte.

Name der Pflanze	Reinasche	Kali K_2O	Natron Na_2O	Kalkerde CaO	Magnesia MgO	Eisenoxyd Fe_2O_3	Phosphorsäure P_2O_5	Schwefelsäure SO_3	Kieselsäure SiO_2	Chlor Cl
Halmfrüchte.										
Winterweizen,										
Körner . . .	1.96	0.611	0.041	0.064	0.236	0.025	0.926	0.008	0.038	0.006
Stroh . . .	5.37	0.733	0.074	0.309	0.133	0.033	0.258	0.132	3.625	0.090
Sommerweizen,										
Körner . . .	2.14	0.653	0.037	0.060	0.256	0.011	1.047	0.028	0.031	0.010
Stroh . . .	4.45	1.287	0.120	0.307	0.109	0.032	0.229	0.139	2.118	0.098
Winterroggen,										
Körner . . .	2.09	0.671	0.031	0.062	0.235	0.026	0.998	0.027	0.029	0.010
Stroh . . .	4.46	1.006	0.078	0.366	0.138	0.085	0.291	0.190	2.197	0.097
Sommerroggen,										
Körner . . .	2.10	0.718	0.031	—	0.260	—	1.071	—	0.021	—
Stroh . . .	5.45	1.366	0.006	0.468	0.140	—	0.331	0.179	2.945	—
Sommergerste,										
Körner . . .	2.61	0.558	0.062	0.069	0.231	0.031	0.916	0.047	0.676	0.026
Stroh . . .	5.35	1.244	0.189	0.386	0.138	0.061	0.227	0.207	2.729	0.171

[1]) In diese Tabelle wurden nur die Analysen der wichtigsten forst- und landwirthschaftlichen Produkte aufgenommen; eine Zusammenstellung fast aller bis jetzt untersuchten Pflanzen und Pflanzentheile findet sich in E. Wolff's „Aschen-Analysen" und zum Theil in Liebig's Agrikulturchemie 1876, 2. und 3. Abtheilung.

Name der Pflanze	Reinasche	Kali K_2O	Natron Na_2O	Kalkerde CaO	Magnesia MgO	Eisenoxyd Fe_2O_3	Phosphorsäure P_2O_5	Schwefelsäure SO_3	Kieselsäure SiO_2	Chlor Cl
Hafer, Körner	3.12	0.559	0.052	0 112	0.223	0.037	0.800	0 056	1 222	0.029
Stroh	7.17	2.069	0.236	0.500	0 262	0.083	0.329	0.230	3.348	0.313
Mais, Körner	1.45	0.432	0.016	0.032	0.225	0.011	0.657	0.011	0.030	0.013
Stroh	5.33	1.935	0.064	0.576	0.304	0.123	0.442	0.283	1.535	0.075
Hülsenfrüchte.										
Erbsen, Körner	2.73	1.177	0.027	0.131	0 218	0.023	0.980	0.093	0.025	0.043
Stroh	5.13	1 175	0 209	1 889	0.415	0.088	0.413	0 321	0 350	0 289
Ackerbohne, Körner	3 63	1.506	0.039	0.181	0 260	0.017	1 411	0 123	0.024	0.065
Stroh	5 35	2 314	0.091	1.425	0.306	0.068	0.341	0.209	0 375	0.235
Gartenbohne, Körner	3.22	1.417	0.048	0 215	0 245	0.010	1.144	0 130	0 018	0 028
Stroh	4.79	1.528	0.375	1.315	0 300	0.054	0.457	0 200	0.231	0.369
Sojabohne, Körner	3.14	1.400	0.031	0.167	0 280	—	1.152	0 085	—	0.009
Stroh	3 80	0.585	0 083	1.701	0.586	0 029	0 354	0 242	0.206	0 006
Wicken, Körner	3.10	0.934	0 244	0 249	0.278	0.039	1.138	0 114	0 041	0.084
Stroh	5.25	0.746	0.819	1.851	0.440	0.079	0.320	0 391	0 431	0.260
Lupine (gelbe), Körner	4.26	1.310	0.028	0.319	0.522	0 030	1.634	0.365	0.014	0.033
Stroh	5.07	2.106	0.153	1 157	0.403	0.129	0 300	0.453	0.146	0.168
Oelgewächse.										
Kohlraps, Körner	4.44	1.088	0.072	0.630	0.524	0.069	1 880	0.106	0 063	0.007
Stroh	4.92	1 342	0.460	1 396	0 300	0.091	0.293	0 373	0.312	0 412
Mohn, Körner	6 04	0 823	0 062	2.136	0 573	0 026	1 894	0.116	0.196	0 277
Stroh	5.78	2 194	0 077	1.748	0.374	0.127	0 187	0.294	0 659	0.156
Lein, Körner	3 69	1.130	0.076	0 299	0.527	0 041	1.531	0.086	0.064	0.006
Stengel	3.53	1.096	0 287	0.785	0 232	0.085	0 464	0 231	0.195	0.144
Hanf, Körner	5 27	1.069	0 041	1.246	0.300	0 053	1.922	0 010	0 627	0 004
Stengel	3.55	0.615	0.061	1.882	0.238	0 048	0.234	0.070	0 350	0.071
Futterpflanzen.										
Wiesenheu	6.98	1 864	0.257	1.113	0.481	0.108	0.496	0.364	2.005	0.430
Junges Gras und Grummet	9.05	2.661	0.358	1 239	0.602	0.169	0 706	0.491	2.308	0.536
Alpenheu	3.49	0.914	0.045	0.837	0.276	0 074	0.314	0 162	0 848	0 081
Rothklee in der Blüthe	6 86	2.215	0.135	2 395	0.748	0.074	0.661	0.222	0 185	0.259
ganz jung	9.98	3 599	0 227	2 807	0.927	0.169	1.211	0.220	0 305	0.397
Luzerne im Beginn der Blüthe	7.38	1.738	0.130	3.002	0 363	0.137	0.627	0.424	0.704	0.222
Esparsette in der Blüthe	5.50	1.566	0.180	2.016	0.357	0.063	0.547	0.167	0.439	0 211
Inkarnatklee	6.08	1.403	0 517	1.921	0.370	0.120	0.428	0 154	0.988	0.216
Grünwicken in der Blüthe	6.72	2.360	0.282	1 961	0.539	0.134	0.743	0 402	0.126	0.172
Buchweizen in der Blüthe	8.23	2 541	0.194	3.326	1.090	0 119	0.502	0.301	0.090	0.064

Name der Pflanze	Reinasche	Kali K_2O	Natron Na_2O	Kalkerde CaO	Magnesia MgO	Eisenoxyd Fe_2O_3	Phosphorsäure P_2O_5	Schwefelsäure SO_3	Kieselsäure SiO_2	Chlor Cl
Knollen- und Wurzelgewächse.										
Kartoffeln,										
Knollen . . .	3.79	2.276	0.112	0.100	0.187	0 042	0.639	0.247	0.077	0.131
Kraut, unreif .	9.42	2.539	0.137	2 905	1.336	0.340	0.687	0.438	0.655	0 500
Futterrunkeln,										
Wurzel	7.58	3.958	1.233	0.283	0.826	0.057	0 647	0 229	0.155	0.755
Blätter	15.34	4.709	2.982	1 634	1.462	0.216	0.997	0.861	0.557	2.451
Zuckerrüben,										
Wurzel	3.83	2.035	0.342	0 233	0.301	0.044	0.467	0.161	0 087	0.184
Blätter	14 88	3.908	2.046	3.006	1 686	0 080	0.707	0.788	1.513	1.260
Kohlrüben,										
Wurzel . . .	5.76	2 703	0.325	0.653	0 212	0 035	0 836	0.554	0.061	0 381
Blätter	16.88	2.431	0 655	5.621	0 672	1.021	1.749	1.972	1.772	1.278
Weissrüben,										
Wurzel . . .	8 01	3 637	0 788	0.849	0 296	0.065	1.018	0 896	0.150	0.406
Blätter	11.64	2.727	1.100	3.832	0 461	0 184	0.850	1.004	0.446	1.179
Handelspflanzen.										
Tabak, Blätter .	17.16	4.992	0.551	6.181	1.263	0.335	0 800	1.042	0.990	1.151
Hopfen,										
Dolden	7.55	2.610	0.076	1.255	0.412	0.106	1 267	0.271	1.234	0.241
Blätter . . .	17.20	2.267	0.576	7.381	1.118	0.136	0 996	0.282	3.667	0.454
Stengel u. Ranken	4 56	1.328	0.161	1.483	0 321	0.033	0.466	0.137	0 342	0 369
Weintraube,										
Schalen . . .	3.92	1.879	0.128	0 619	0.139	0.059	0 770	0 227	0.087	0 021
Kämme . . .	5.72	2.948	0 213	0.720	0.175	0.386	0.488	0.464	0.216	0 084
Blätter (Juni bis August) . .	5.90	1.185	0.853	2 549	0 394	0 098	0.454	0 236	0.125	0.021
Rebholz u. Zweige	2.83	0 914	0.330	0.899	0.164	0 073	0 310	0.102	0.060	0 026
Traubenmost . .	2.95	1.915	0.040	0.169	0.120	0.044	0.387	0.149	0.084	0.033
Fabrikprodukte.										
Weizenkleie . . .	6.16	1.765	0.041	0.177	1.031	0.036	3 101	0.004	0.028	—
Roggenkleie . . .	8.22	2.219	0.109	0.285	1.300	0.216	3 939	—	0.464	—
Weizenmehl . . .	1.27	0.391	0.611	0 065	0.155	0 010	0.637	—	0.004	0.001
Roggenmehl . . .	1.97	0.757	0.034	0 020	0.157	0.050	0.951	—	—	—
Bierträber . . .	4.54	0.149	0.025	0 637	0.455	0.048	1.687	—	1.506	—
Kartoffelschlämpe .	9 46	4.237	0.725	0 492	0 806	0 165	1.864	0.671	0.312	0.267
Rapskuchen . . .	6.42	1.462	0.213	0 799	0 822	0.213	2 256	0 381	0 325	0.041
Leinkuchen . . .	5.84	1.412	0.085	0.491	0.925	0.152	1.847	0.190	0.730	0 042

II. Forstprodukte.

Name der Bäume	Reinasche	Kali K_2O	Natron Na_2O	Kalkerde CaO	Magnesia MgO	Eisenoxyd Fe_2O_3	Manganoxydoxydul Mn_3O_4	Phosphorsäure P_2O_5	Schwefelsäure SO_3	Kieselsäure SiO_2
Rothbuche.										
10—20jähr. Stammholz mit Rinde	0.789	0.154	0.016	0.366	0 057	0.008	0.045	0.067	0.018	0.058
50—90jähriges Scheitholz	0.430	0.123	0.008	0.162	0.048	0.005	0.022	0.029	0.006	0.026
Knüppelholz	0.722	0.167	0 011	0.301	0.072	0.007	0.031	0.070	0.009	0 056
Reisholz	1.445	0.274	0.021	0.576	0.124	0.018	0.070	0.188	0.021	0 154
200jähr. Scheitholz	0 376	0.100	0.008	0.156	0.074	0.005	0.006	0.022	0.003	0.005
Blätter, im August	4.910	0.990	0.080	1.430	0.366	0.043	0 048	0.408	0.118	1.407
Buchenlaubstreu	5.43	0 266	0 052	2.460	0 365	0.171	0.040	0.280	0.113	1.684
Eiche.										
50jähr. Stammholz ohne Rinde	0 351	0.116	0.029	0.105	0.024	0.005	0.002	0.040	0.008	0 018
50jährige Stammrinde	7.200	0.314	0.025	6 683	0 086	0.021	—	0 028	0.019	0 040
Stärkere Aeste	1.290	0.271	0.040	0.658	0 118	0.016	0.006	0.145	0.022	0 015
Schwächere Aeste	1 980	0.341	0 020	1 044	0 231	0 022	—	0.250	0.042	0 031
Blätter im August	3 500	1.160	—	0.913	0 474	0 041	0 231	0.427	0.095	0 154
Eichenlaubstreu	5 360	0 400	0.149	1 991	0.495	0.124	0.103	0.231	0.106	1.787
Birke.										
90jähriges Scheitholz	0 327	0.058	0.002	0 108	0 046	0.004	0.054	0.026	0.002	0 027
Knüppelholz	0.349	0.067	0.002	0.112	0.050	0.004	0.057	0.035	0.003	0.019
Reisholz	0.748	0.157	0.008	0.212	0.098	0 014	0.084	0.119	0.011	0 046
Weisstanne.										
90jähr. Stammholz ohne Rinde	0 244	0.097	0.002	0.027	0.023	0.002	0.070	0.015	0.004	0 003
144jähr. Stammholz ohne Rinde	0 242	0 098	0.037	0.066	0.034	0 004	0 008	0.009	0.013	0.005
Stammrinde	1.900	0.386	0.009	0.263	0.125	0.072	0.776	0.151	0 054	0 065
Reisholz	0 796	0.180	0.016	0.245	0.140	0 045	0.018	0.058	0.033	0.057
Nadeln (grüne)	2 441	0.552	0.054	0.688	0 353	0.181	0.117	0.232	0 193	0 067
Weisstannennadelstreu	3.780	0.314	0.058	2.242	0.291	0.097	--	0 313	0.159	0.292
Fichte.										
100jähr Stammholz ohne Rinde	0.214	0.042	0.003	0.073	0.024	0.003	0.051	0.005	0.006	0.006
120jähr. Stammholz ohne Rinde	0.240	0.057	0.006	0.080	0.034	0.009	—	0.015	0.009	0.024

Name der Bäume	Reinasche	Kali K_2O	Natron Na_2O	Kalkerde CaO	Magnesia MgO	Eisenoxyd Fe_2O_3	Manganoxydoxydul Mn_3O_4	Phosphorsäure P_2O_5	Schwefelsäure SO_3	Kieselsäure SiO_2
120jähr. Rinde . .	2.353	0.271	0.015	1.561	0 279	0.046	0.041	0.080	0 032	0 025
Reisholz	0.611	0.112	0.002	0 295	0.094	0.019	0 024	0.031	0.013	0 020
Nadeln (grüne) .	2 932	0 573	0.078	0 566	0 356	0.114	0 018	0.299	0.084	0.848
Fichtennadelstreu .	4 610	0 153	0.048	1.835	0 205	0.137	0 020	0 230	0.075	2.075
Lärche.										
Stammholz ohne Rinde . . .	0.173	0.041	0.003	0 078	0 023	0 005	—	0 013	0 004	0.006
Nadeln (grüne) .	3 530	0.803	0 054	0.933	0 368	0.092	—	0.573	0.130	0 593
Lärchennadelstreu	6.990	0 182	0 054	0.867	0.276	0.112	—	0.149	0 065	2.275
Kiefer (Föhre).										
100jähriges Stammholz . .	0 303	0.043	0.003	0.163	0 032	0.001	0.010	0.018	0.011	0.008
Knüppelholz . .	0.672	0 114	0 009	0 338	0 065	0.001	0.018	0 053	0 028	0.011
Reisholz . . .	1.202	0.249	0.031	0.470	0.130	0.019	0.016	0 139	0.040	0.083
Nadeln (grün) . .	1.934	0.580	0.015	0.461	0.133	0.135	0.134	0.309	0.092	0.065
Kiefernadelstreu .	1.410	0.149	0.052	0.530	0.139	0.066	0.034	0.119	0.056	0 213

Mit Hilfe dieser Tabelle lässt sich leicht berechnen, wie viel Mineralstoffe durch die Ernten einem Hektar Boden entzogen werden; kennt man den Ertrag pro Hektar dem Gewichte nach und bringt den Wassergehalt der betreffenden Ernteprodukte in Abzug, so ergibt sich das Gewicht der Trockensubstanz; aus vorstehenden Tabellen kann dann ersehen werden, wie viel von den einzelnen Mineralstoffen in je 100 kg derselben im Mittel enthalten sind.

Druckfehler.

Seite 6, Zeile 5 von Oben soll heissen: zwischen „48 und 65“ statt „54 und 65 Procent.

Seite 22, Zeile 7 von Unten ist zu setzen: zwischen „37 und 62 %“ statt „55 und 62 %“.

Seite 107, Zeile 6 v. Unten soll heissen:
„$CH_3 . CH_2 . CH_2 . OH$“ statt „$CH_3 . CH_2 . CH_2$“.

Seite 126, Zeile 15 von Unten soll heissen: Gaultheriaöl“ statt „Gautherialöl.“

Seite 149, Zeile 7 von Oben ist zu setzen: „Sorbit“ statt „Sorbin.“

Seite 345, Zeile 11 von Unten soll heissen: „vorfinden“ statt „vorfindet“.

Seite 241, Zeile 17 von Oben soll heissen: Methylalkohol“ statt „Methylealkohol“.

Seite 256, Zeile 2 von Unten ist zu lesen: „Arabinose“ statt „Arabinohe“.

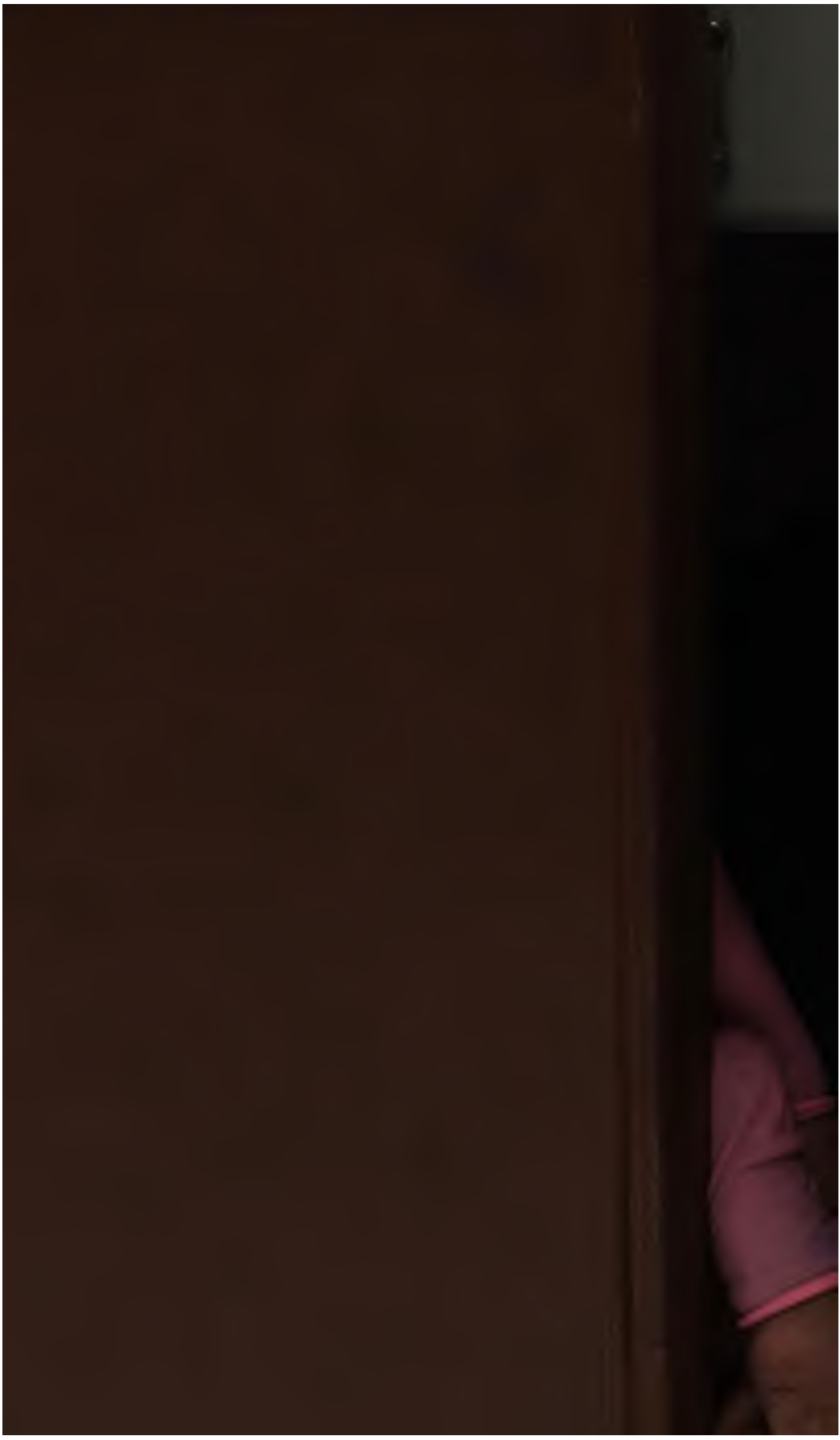
Seite 611, Zeile 7 von Unten muss es heissen: „geringsten“ statt geeignetsten“.

Seite 624, Zeile 9 von Unten (Anmerkung) ist das Wort „Kupferlösung“ zu streichen.

Seite 656, Zeile 9 von Oben muss es heissen: „das“ statt „indem sie“.

Seite 682, Zeile 16 von Unten ist zu setzen: „fleischfressenden“ statt „fleischfressende“.

— —— —

Druck von Fr. Aug. Eupel in Sondershausen.

SEP 7 - 1948